

博士学位論文

Cz 法 Si 単結晶成長技術に資する数値解析に
関する研究

令和 5 年 9 月

向山 裕次

岡山県立大学大学院
情報系工学研究科

目次

第 1 章 序論

1.1 緒言.....	1
1.2 半導体としての Si 結晶.....	3
1.3 Si ウェーハの製造方法.....	5
1.3.1 Cz 法による Si 単結晶成長.....	6
1.3.2 成長プロセスにおける熱輸送.....	8
1.3.3 Si 融液の対流.....	9
1.3.4 MCZ 法による Si 融液対流の制御.....	10
1.4 Si 単結晶の熱応力.....	11
1.5 Si 単結晶への不純物の取り込み.....	12
1.5.1 酸素と炭素.....	13
1.5.2 ドーパント.....	14
1.6 点欠陥と成長欠陥.....	15
1.6.1 結晶内熱応力が点欠陥挙動に与える影響.....	17
1.6.2 不純物が点欠陥挙動に与える影響.....	18
1.7 組成的過冷却と結晶形態の不安定化.....	19
1.8 Cz 法 Si 単結晶成長の数値解析とその課題.....	21
1.8.1 熱応力と不純物の影響を考慮した点欠陥解析モデル.....	23
1.8.2 組成的過冷却の解析モデル.....	23
1.9 研究目的と本論文の構成.....	24

第 2 章 Cz 法による Si 単結晶成長の数値解析

2.1 緒言.....	26
-------------	----

2.2	数値解析の種類.....	26
2.3	解析領域.....	27
2.4	熱・物質輸送解析.....	29
2.4.1	支配方程式.....	29
2.4.1.1	流体領域の熱輸送および対流解析.....	29
2.4.1.2	磁場解析.....	31
2.4.1.3	不純物輸送解析.....	31
2.4.1.4	乱流モデル.....	32
2.4.1.5	固体領域の熱輸送解析.....	32
2.4.2	境界条件.....	33
2.4.2.1	対流解析に関する境界条件.....	33
2.4.2.2	磁場解析に関する境界条件.....	34
2.4.2.3	熱輸送解析に関する境界条件.....	35
2.4.2.4	輻射熱輸送解析に関する境界条件.....	35
2.4.2.5	固液界面での相変化および界面形状修正に関する境界条件.....	36
2.4.2.6	固液界面での不純物の偏析に関する境界条件.....	39
2.5	結晶領域の熱応力解析.....	40
2.5.1	支配方程式.....	40
2.5.2	境界条件.....	42
2.6	点欠陥輸送解析.....	42
2.6.1	支配方程式.....	42
2.6.2	境界条件.....	43
2.7	計算格子.....	44
2.8	計算手法.....	46
2.9	3次元非定常解析方法.....	47
2.10	Si融液とSi単結晶の物性.....	49

第 3 章 不純物と熱応力の効果を考慮した点欠陥挙動の

数値解析

3.1 緒言.....	50
3.2 数値解析.....	52
3.2.1 熱・物質輸送解析.....	52
3.2.2 熱応力解析.....	53
3.2.3 点欠陥輸送解析.....	53
3.3 不純物の効果に関する数値解析.....	56
3.3.1 解析条件.....	56
3.3.2 結果と考察.....	57
3.4 熱応力の効果に関する数値解析.....	69
3.4.1 解析条件.....	69
3.4.2 結果と考察.....	69
3.5 今後の研究課題.....	75
3.6 結言.....	76

第 4 章 Cz 法 Si 単結晶成長中の過渡現象が点欠陥挙動に与える

影響に関する数値解析

4.1 緒言.....	77
4.2 数値解析.....	78
4.2.1 熱・物質輸送解析.....	78
4.2.2 熱応力解析.....	80
4.2.3 点欠陥輸送解析.....	80
4.3 熱応力および B 濃度の時間変化が点欠陥挙動に与える影響.....	81

4.3.1	解析条件	81
4.3.2	結果と考察.....	83
4.4	結晶直径の時間変化が点欠陥挙動に与える影響.....	92
4.4.1	解析条件	92
4.4.2	結果と考察.....	94
4.5	点欠陥濃度分布の制御に関する提言	107
4.6	今後の研究課題.....	108
4.7	結言	110

第5章 Cz法Si単結晶成長における組成的過冷却の数値解析

5.1	緒言.....	111
5.2	解析方法	113
5.2.1	数値解析	113
5.2.2	組成的過冷却の予測モデル.....	115
5.2.3	解析領域と計算格子	118
5.2.4	解析に用いた成長条件.....	119
5.3	結果と考察.....	120
5.3.1	高濃度P添加時の組成的過冷却の解析.....	120
5.3.2	ドーパント種依存性に関する解析	130
5.3.3	ドーパント濃度依存性に関する解析.....	133
5.3.4	引き上げ速度依存性に関する解析.....	135
5.3.5	結晶回転速度の効果に関する解析	137
5.3.6	横磁場印加の効果に関する解析	142
5.4	組成的過冷却の抑制に関する提言.....	148
5.5	結言	149

第 6 章 高濃度 B 添加 Cz 法 Si 単結晶成長時の組成的過冷却に関

する数値解析とその評価

6.1 緒言.....	150
6.2 実験方法.....	151
6.3 数値解析.....	153
6.4 結果と考察.....	155
6.5 今後の研究課題.....	172
6.6 結言.....	172
第 7 章 総括.....	173
参考文献.....	177
研究業績.....	184
謝辞.....	189

主要記号

\vec{u}	velocity
T	temperature
c_p	specific heat at constant pressure
t	time
\vec{j}	electric current density
\vec{B}	magnetic flux density
ρ	density
p	pressure
λ	thermal conductivity
\vec{g}	gravity acceleration vector
Pr_t	turbulent prandtl number
μ	viscosity
τ	shear stress
φ	mass fraction of scalar
D_φ	diffusion coefficient of scalar
n	normal direction to the boundary
δ	Kronecker delta
Φ	scalar potential
σ	electrical conductivity
S_T	heat source
M_g	Marangoni coefficient
σ_b	Stefan–Boltzmann constant
q, Q	heat flux
F	view factor
A	area
ϕ	angle
\mathcal{E}	emissivity
ΔH	latent heat
α_K	kinetic coefficient for crystal growth
k_0	equilibrium segregation coefficient
α	thermal expansion coefficient
E	Young modulus
ν	Poisson ratio
D_k	diffusion coefficient of point defects

V_p	pulling rate
G	activation energy
a_r	capture radius for recombination of point defects
k_B	Boltzmann constant
Si	silicon
B	boron
P	phosphorus
As	arsenic

第1章 序論

1.1 緒言

半導体デバイスは、現代における我々の生活のあらゆる分野で利用され、高度情報化社会に欠かせないものとなっている。その技術革新は、スマートフォンやタブレット PC、人工知能（Artificial Intelligence : AI）、インターネットとものを繋げる技術（Internet of Things : IoT）、およびクラウドサービスなどの社会インフラを可能にし、創造的かつ豊かな文明の実現に大きく貢献している[1-3]。さらに半導体デバイスは、省エネ社会の実現のために、太陽電池や電力制御などにも利用されている[4, 5]。

半導体デバイスの種類には、電子デバイスの制御を行う大規模集積回路（Large Scale Integrated Circuit : LSI）に実装されている相補型金属酸化膜半導体（Complementary Metal Oxide Semiconductor : CMOS）などのトランジスタやメモリ[6]、電力制御を行う絶縁ゲート型バイポーラトランジスタ（Insulated Gate Bipolar Transistor : IGBT）やパワー用金属酸化膜半導体電界効果トランジスタ（Power Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor : Power MOSFET）などがある[4]。それらの半導体デバイスを支える基板材料はシリコン（Si）であり、図 1.1 に示す高品質 Si 単結晶ウェーハ（以降、Si ウェーハと記す）が重要な役割を担っている[7]。

Si ウェーハの材料となる Si 単結晶の大部分は、Si 融液からの結晶成長、特に融液からの結晶引き上げチョクラスキー（Czochralski : Cz）法により製造されている[8, 9]。Cz 法による Si 単結晶成長プロセスにおいては、ヒーターを熱源とした Cz 炉内の熱輸送、自然対流や結晶および坩堝回転による融液の対流、結晶化に伴う酸素、炭素、ドーパントなどの不純物取り込みや点欠陥の導入など、様々な輸送現象が結晶成長に関与している。これらの輸送現象は結晶の品質と成長安定性に大きな影響を与えるため、その制御が重要となっている[10]。それゆえ、結晶成長プロセスにおける様々な輸送現象に

ついて、より深く理解する必要がある。

Si 単結晶の品質や成長安定性は Si ウェーハの品質や生産歩留まりに直接影響するため、半導体デバイスの性能向上や生産コスト削減において重要な課題となっている。今後、電子デバイスの性能向上、省エネ、コスト削減を目的に半導体デバイスの微細化がさらに進むと予想されている。LSI に用いられるトランジスタに関しては、図 1.2 に示すように、近い将来において Si 結晶の原子間隔に近い 2 nm スケールでの開発が予定されている[11]。このロードマップからも、Si 単結晶の高品質化や生産プロセスの最適化がますます重要になると考えられる。

しかしながら、Cz 法成長炉内の温度や流れ、不純物濃度や点欠陥濃度のリアルタイムによる直接測定は困難である。そこで、計算機による数値解析を用いた研究が期待されている[12]。Cz 法による Si 単結晶成長に関する数値解析は、過去 50 年にわたって研究されてきた。現在では計算機の高性能化に伴って、3 次元構造を考慮した数値解析が可能となり、精度の高い解析結果を得ることができている[10]。一方、将来の半導体デバイスの超微細化に適した高品質な Si ウェーハとその材料となる Si 単結晶の開発は継続されており、数値解析のさらなる高精度化が求められている。



図 1.1 Si 単結晶インゴットと Si ウェーハ[13]

以上のような技術背景を鑑み、本論文では、Cz 法による高品質 Si 単結晶を実現するための数値解析に関する研究を行った。

本章では、まず、Si 単結晶の特性、Cz 法による成長方法とその各要素技術と課題、および結晶の品質に関わる結晶欠陥や組成的過冷却に関して説明する。さらに、Cz 法による Si 単結晶成長技術に関する数値解析の現状とその課題を示したうえで、本研究の目的を述べる。



図 1.2 トランジスタの開発ロードマップ[11]

1.2 半導体としての Si 結晶

Si は周期表の IV 族に属し、現代の半導体デバイスにとってもっとも重要な半導体材料の 1 つである。Si は原子構造の最外殻に 4 個の電子を持つため、共有結合で Si 原子同士が結びつき、図 1.3(a)に示すような 3 次元構造を有している。これはダイヤモンド構造と呼ばれ、Si 以外に同族の半導体である Ge も同じ構造をとることが知られている[14, 15]。1 個の Si 原子が正四面体の各頂点に配置された 4 個の Si 原子に囲まれており、隣接した Si 原子は互いに相手方向に伸びた電子軌道を持っていて、この電子軌道

で電子を共有することによって Si 原子間が結合される[14, 16]. また, 図 1.3(b)に示すように, Si の主要な結晶面方位は{100}, {110}および{111} (成長方位で記す場合は, <100>, <110>および<111>) であり, これらの方位に依存して結晶の化学的, 機械的, 電気的特性が異なる. このことから, Si 単結晶を成長させる際, 対象とするデバイスに応じて結晶方位を変えている. 例えば, LSI 用の Si ウェーハの大部分は, <100>の Si 単結晶で製造されている[8].

前述したように, 現在, LSI, IGBT, MOSFET などの半導体電子デバイスの大部分に Si 単結晶が用いられている. その主な理由は, Si 結晶の特性の良さに由来している. Si 結晶は単元素で構成されており, Si 原子同士が強い共有結合で結びついて結晶構造を構成しているために, 半導体デバイスの性能に影響する結晶欠陥が入りにくく, 高純度な結晶を成長させやすい. 特に, 成長技術の進展により, 無転位の Si 単結晶が実現している[17]. また, N 型や P 型の結晶を作りやすく, 各種電子デバイスに応じて電気的特性を制御しやすいのも大きな特長である. N 型半導体を作るにはリン (P) やヒ素 (As) などの V 族元素, P 型半導体を作るにはボロン (B), ガリウム (Ga) などの III 族元素といったドーパントを結晶中に導入する必要がある[8]. このようなドーパントの導入をドーピング技術といい, ドーパントを含む融液から結晶成長させる方法やイオン注入法などが用いられている[9, 10]. ドーピングされた Si 結晶は安定しており, 所望の電気伝導率を再現性よく得られる. 電気特性の再現性は高い歩留まりを必要とする半導体産業において重要であり, 電子デバイスのような Si 基板上の複雑な微細構造の形成を可能にしている. さらに Si 結晶が普及した重要な要因として, Si 単結晶を安価に生産できる点が挙げられる. Si は地球の地殻中で酸素に次いで 2 番目に多く存在する元素であり, Si 単結晶の原料である多結晶 Si を安価で製造できる[8]. また, Si 融液からの高速成長が可能で, 大量生産できる. 以上のように, Si 単結晶の利用には多くの利点があるものの, 前述で述べたように将来の半導体デバイスの超微細構造化やデバイス性能

の向上に伴い，さらなる結晶品質の向上が求められている．

次節では，Si ウェーハとその材料である Si 単結晶の成長方法および関連する技術的課題に関して述べる．

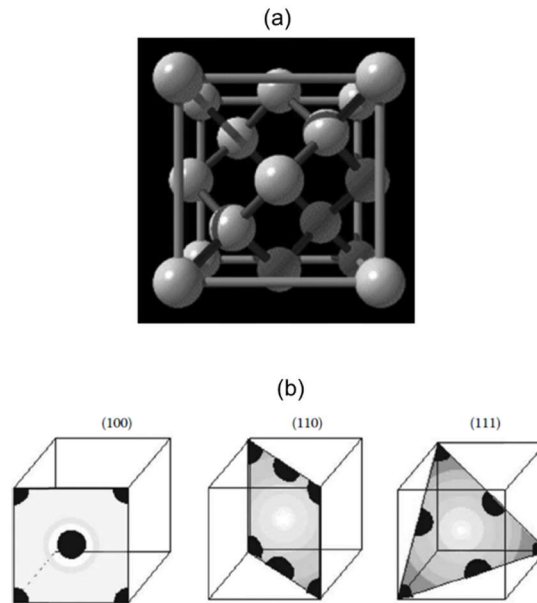


図 1.3 (a)ダイヤモンド構造, (b)Si 単結晶の主要な結晶面方位[8]

1.3 Si ウェーハの製造方法

多結晶 Si を原料とした Si 単結晶の成長には様々な成長技術が検討されてきたが，現在では主に二つの方法が採用されている．一つはフローティングゾーン (Floating Zone : Fz) 法であり，もう一つは Cz 法である[8, 18].

各々の成長方法には長所と短所があり，適用する電子デバイスの種類に応じて使い分けられている．IGBT などのパワー半導体デバイス用基板は，高抵抗を必要とするため，成長中の結晶への酸素の取り込みが少ない Fz 法で成長した Si 単結晶が主に用いられている．ただし，近年では，後述する横磁場を用いた MCZ 法による製造も可能となっている[19]. 一方，LSI に利用される CMOS や MOSFET などのパワーデバイスに使用さ

れる Si ウェーハは、一般的に Cz 法により成長した Si 単結晶が用いられている[8]。いずれの方法においても、結晶の高品質化と製造コスト削減を目的に、開発および改良が進められている。なお、生産量としては、Cz 法で成長した Si 単結晶が圧倒的に多くなっている[9]。

1.3.1 Cz 法による Si 単結晶成長

図 1.4 と図 1.5 に、Cz 法による Si 単結晶成長に用いられる Cz 炉と一連のプロセス概略図をそれぞれ示す。原料となる多結晶 Si の塊を石英坩堝中で加熱溶解し、種結晶を融液に着液させて坩堝および結晶をゆっくり回転させながら単結晶を引き上げる方法が Cz 法である[8]。一般的な Cz 法による Si 結晶成長プロセスは、主に以下の段階に分けられる。

I) 多結晶 Si 原料の溶解

多結晶 Si の塊が石英坩堝内に配置され、アルゴン (Ar) ガス雰囲気下 (0.02 - 0.5 bar) で Si の融点 (1685 K) 以上の温度において溶解される。ドーパントである B は、この段階で原料に添加される。

II) 溶解 Si の安定化

完全な溶解と融液内のガス (バブル) の排出を目的として、一定の時間、高温状態で保持される。リン (P)、ヒ素 (As) またはアンチモン (Sb) などのドーパントは、この段階で添加される。

III) 種子付けとネッキング

Si 融液の自由表面に、ワイヤーで吊るされた特定の結晶方位を持つ種結晶を着液させる。このとき、結晶内に急激な熱応力が発生し、それを緩和するように転位が形成される。種結晶はさらに融液内に沈められ、種結晶の一部をメルトバックさせる。その後、種結晶の直径が小さくなるように引き上げられる。これによって、種結晶内の残留転位

を消滅させることができ、その後の無転位の Si 単結晶成長が可能となる。一般的に、このような方法をダッシュ・ネッキング法と呼び、これは Cz 法による Si 単結晶成長において重要な技術である。

IV) 結晶インゴットの肩部の形成

結晶直径を徐々に大きくすることによって、Si 単結晶インゴットの肩部を形成させる。さらに、融液の温度または引き上げ速度を調整することによって、所望の結晶直径まで引き上げる。

V) 結晶インゴットの直胴および尾部の形成

肩部形成後、引き上げ速度およびヒーターパワーを制御することによって直径を一定に保ちながら結晶を引き上げていく。このとき、CCD カメラ等で測定した結晶直径をもとに引き上げ速度が調整される[20]。しかしながら、測定や調整の精度によっては、完全な直胴形状にならず、結晶直径の揺らぎが見られる。成長の最終段階では、徐々に引き上げ速度を上げていき、尾部を形成させながら融液から結晶を引き離していく。

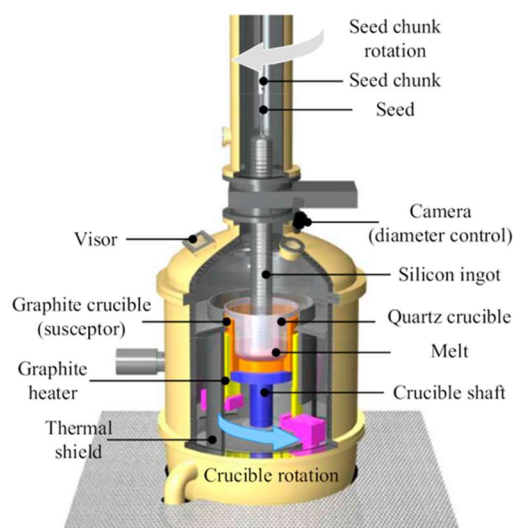


図 1.4 Cz 法 Si 単結晶成長に用いられる炉構造[21]

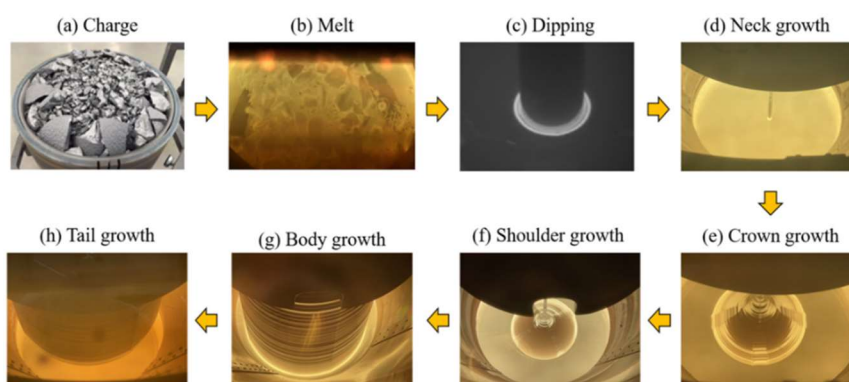


図 1.5 Cz 法による Si 単結晶成長プロセス[22]

1.3.2 成長プロセスにおける熱輸送

Cz 法による Si 単結晶の製造プロセスにおいて、結晶と融液の界面（以降、固液界面と記す）で発生する潜熱（結晶化熱）の除去が安定な結晶成長には重要であり、高品質な Si 単結晶を製造するためには、Cz 炉内の熱輸送の正確な理解と精密な制御が必要となる。以下に、Cz 炉内の熱輸送のプロセスを整理する[10, 18]。また、図 1.6 に Cz 炉内における熱輸送の模式図を示す。

- I) 石英坩堝内の Si 融液は、周囲の抵抗加熱ヒーターにより融点（1685 K）以上の温度になるように加熱される。このとき、ヒーターの温度はおよそ 1700 K 以上と高温であるため、石英坩堝は主にヒーターからの輻射熱により加熱される。
- II) ヒーターから坩堝に供給された熱は、坩堝固体内を伝導伝熱により輸送される。
- III) 坩堝を通して融液に入った熱は、後述する融液の対流による対流伝熱と伝導伝熱により固液界面と融液自由表面まで輸送される。
- IV) 融液自由表面では、融液を通して輸送された熱が周囲の Ar ガスによる対流伝熱と輻射熱により融液外部に輸送される。なお、融液上部の熱遮蔽版により、融液自由表面からの輻射熱が遮断され、結晶の輻射熱による加熱が抑制される。
- V) 固液界面では、融液から輸送された熱と成長に伴い発生した潜熱が結晶内に輸送さ

れる。このとき、固液界面では第2章で述べるステファン問題と呼ばれる熱収支が成り立つ。結晶内に輸送された熱は、伝導伝熱と結晶引き上げによる移流により輸送される。結晶側面まで輸送された熱は、輻射と Ar ガス流れによる対流伝熱により、結晶外部に排出される。

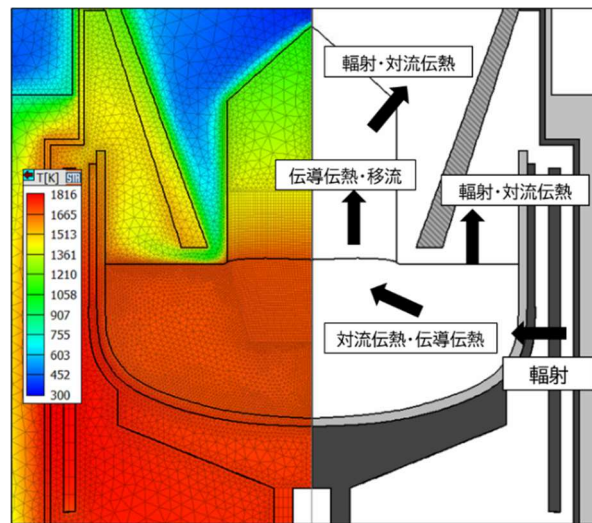


図 1.6 数値解析で得られた Cz 炉内温度分布（左）と主要な熱輸送の模式図（右）

1.3.3 Si 融液の対流

図 1.7 に示すように、Cz 法における融液の対流は、加熱により坩堝壁に沿って鉛直方向に駆動される自然対流、坩堝回転と結晶回転が坩堝の鉛直断面内に起こす強制対流、融液自由表面での温度分布や不純物濃度分布に起因する表面張力差を駆動力とするマランゴニ対流および Ar ガス流れのせん断応力に由来する流れの複合的な流れとして理解できる。各々の対流の強度に依存して、融液内の対流パターンは大きく変化することが知られている[12]。また、Cz 法における融液対流は、一般的に乱流状態であると考えられる[12]。乱流とは時間および空間的に不規則で不安定な対流である。その乱流強度は、坩堝サイズ（融液量）や Ar ガス流量などさまざまな成長パラメータに依存してお

り，現在も研究対象となっている。

融液対流は，融液内の温度分布と不純物の濃度分布に影響することから，Cz 法による Si 単結晶成長において重要な制御対象の一つである[23].

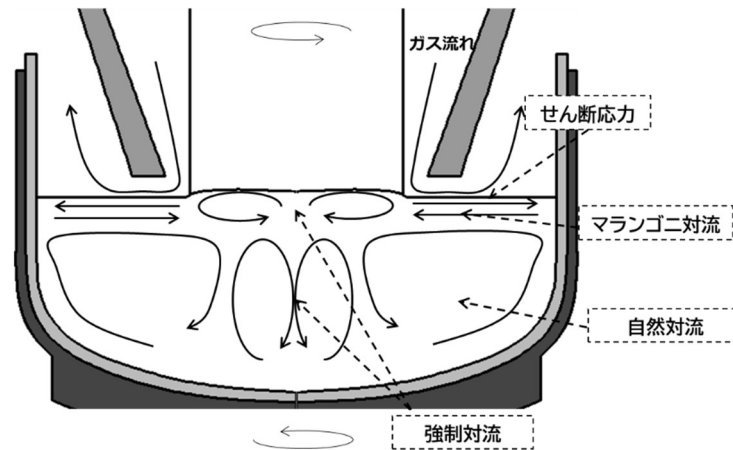


図 1.7 Si 融液中の主な対流

1.3.4 MCZ 法による Si 融液対流の制御

Cz 法では石英坩堝に多結晶 Si 原料を充填して溶融するため，後述するように，石英坩堝と Si 融液の界面から酸素が溶出し，融液および結晶中の酸素濃度が高くなる．200 mm 以上の大口径結晶を成長させる場合，それに伴って石英坩堝の直径が大きくなり，融液の自然対流と結晶の回転による強制対流が増大し，酸素の溶出量が増加する．そこで，これらの融液対流を制御することを目的とした磁場を印加する Magnetic field applied CZ (MCZ) 法が用いられている[12]. 磁場印加の方法は，主に以下の三つに大別される．

I) 横磁場型 (HMCZ) : 電磁石のコイルを Cz 炉の左右に配置し，Si 融液に対して水平方向の磁界分布を印加するタイプである．(図 1.8 (a)).

II) 縦磁場型 (VMCZ) : 電磁石コイルを Cz 炉の周囲に配置し，Si 融液に対して垂直方向の磁界を印加するタイプである．(図 1.8 (b)).

III) カスプ型 (Cusp MCZ) : 電磁石コイルを Cz 炉の上下に設置し, それぞれに逆方向の電流を流し, Si 融液に対して対向する磁場を印加するタイプである. HMCZ と VMCZ の中間的な磁界分布を Si 融液に印加できる. (図 1.8 (c)).

現在では, 主に HMCZ 法と Cusp MCZ 法が Si 単結晶の製造に適用されている. 磁場印加の効果は融液量や坩堝および結晶回転速度などの成長条件に強く依存することから, 実験および数値解析によって研究が行われている[24-26].

次節では, Cz 法による Si 単結晶成長中の熱応力に関して述べる.

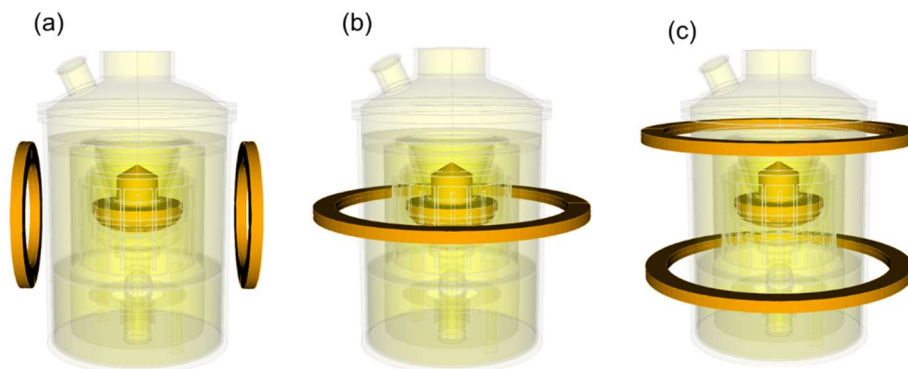


図 1.8 MCZ 法で用いられる磁場印加の種類

1.4 Si 単結晶の熱応力

Cz 法による Si 単結晶成長では, 前述したように複雑な熱輸送を通じて Si 単結晶内の温度が決定される. 近年では, 結晶直径が 300 mm を超える Si 単結晶が製造されており, この様なサイズの結晶では結晶内の温度勾配が大きくなり, 大きな熱応力が発生する[27,28]. 成長プロセスにおいては, Si 単結晶の固液界面中心部に圧縮応力, 周辺部に引張応力が発生することが報告されている[29]. この様に結晶内で発生した熱応力は, 結晶内における転位欠陥の形成を誘発し[30], 電子デバイスの性能や信頼性を低下させる原因となる. したがって, 成長プロセス中の Si 単結晶の熱応力を低減することは重

要な課題の一つである。また、Takano ら[31]の数値解析を用いた研究により、結晶直径の増大に伴い固液界面近傍における熱応力が大きくなることが示された。具体的には、次世代の 400 mm 直径の大口径 Si 単結晶成長では熱応力が数十 MPa に達し、その大きさは固液界面形状に強く依存する[31]。

後述するように、熱応力は結晶内に取り込まれる点欠陥挙動にも影響することが明らかとなっている。このことから、熱応力は高品質 Si 単結晶を製造する上で、より重要な課題となると考えられる。

次節では、Cz 法成長プロセスにおける Si 結晶への不純物の取り込みに関して述べる。

1.5 Si 単結晶への不純物の取り込み

Cz 法による Si 単結晶成長プロセスにおいて、特に重要な不純物は酸素、炭素およびドーパントである[8]。結晶内に取り込まれる不純物濃度は、結晶の引き上げ軸方向と半径方向の両方に分布することから、同じ Si 単結晶インゴットでも異なる電気的特性を持った Si ウェーハが生産される可能性がある[32-34]。したがって、均一な電気的特性をもつ Si 単結晶インゴットを成長させるためには、成長中の不純物の挙動を理解して精密に制御する必要がある。

Si 融液中に存在する不純物は、成長中に偏析によって固液界面から結晶内に取り込まれる。合金や結晶など Si を含めた大部分の結晶材料において、固液界面近傍における結晶中と融液中の不純物濃度の比は、 $k_0 = C_{cryst}/C_{melt}$ として表される[35]。ここで、 k_0 は平衡偏析係数と呼ばれる。また、 C_{cryst} と C_{melt} はそれぞれ結晶と融液中の不純物濃度である。 $k_0 < 1$ の場合、不純物濃度は成長中における結晶の長さ方向に増加する。Cz 法による Si 単結晶成長プロセスでは、表 1.1 に示すように、ほとんどの不純物は $k_0 \approx 1$ である酸素を除いて 1 よりも小さい値をもつ。すなわち、結晶成長の後半において、結晶内の不純物濃度が高くなる。

結晶に取り込まれた不純物は、後述するように、Si 単結晶の電気的特性に影響するだけでなく、結晶内に取り込まれる点欠陥や成長欠陥の挙動にも影響する。したがって、Si 単結晶の高品質化の観点からも、不純物の制御は重要な課題となっている。

表 1.1 各種ドーパントの平衡偏析係数[8]

ドーパント種	平衡偏析係数
B	0.8
P	0.35
As	0.3
Sb	0.023
O	1.0

1.5.1 酸素と炭素

Si 単結晶成長プロセスにおいて、Si 単結晶の電気的特性や機械的強度に影響する酸素の挙動を理解することは特に重要である[8]。図 1.9 に、融液および Ar ガス中での酸素およびその化合物の反応および輸送形態を示す。酸素 (O) は石英坩堝と融液の界面から融液内に溶出し、対流と拡散によって融液内を輸送される。溶出した大部分（およそ 99%）は融液自由表面から一酸化ケイ素 (SiO) ガスとして蒸発するが、残りの酸素は固液界面を通して偏析によって結晶内に取り込まれる[18]。成長条件にも依存するが、Si 結晶内の O 濃度は $2 \times 10^{17} \sim 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ となっている[10]。蒸発した SiO ガスは、比較的低温の結晶表面や周囲の部材表面に付着する[36]。この付着物が融液内に落下して結晶に接触すると、結晶内に転位を発生させることが知られている。そのため、発生した SiO ガスは Ar などのページガスによって、すみやかに成長ゾーン内から Cz 炉下部の排出口を通して外部へ排出される[18]。

炭素 (C) も、Cz 法による Si 単結晶成長の性質上、意図せず混入する不純物の一つ

である[37]. 炭素は酸素に比べると低濃度 ($2.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 以下) で融液中に存在するが、結晶格子間に存在すると Si 単結晶の電気的特性を劣化させることから、濃度制御の対象となっている[38]. 炭素の混入経路として、原料である Si 多結晶に含まれている場合もあるが、支配的な混入源は Cz 炉内のホットゾーンを構成する黒鉛材料に由来する. 融液から蒸発した SiO ガスが黒鉛材料表面に達し、表面反応を通して CO ガスが発生する. 発生した CO ガスは、ガス中を拡散によって輸送し、Si 融液の自由表面から融液内に炭素として溶解する[37, 39]. 現在、炭素の混入を抑制するため、Cz 炉内構造設計や Ar パージガス流量の最適化などが試みられている[8].

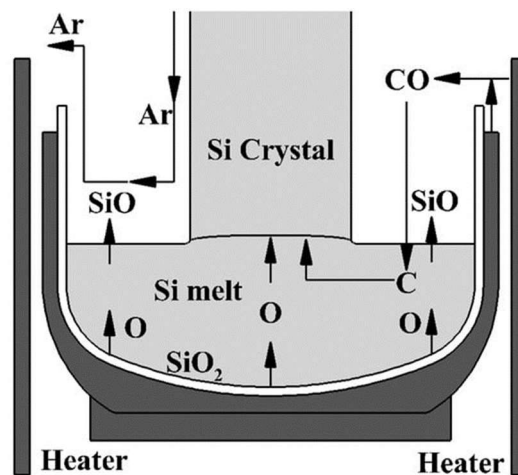


図 1.9 Cz 法 Si 単結晶成長プロセスにおける酸素および炭素輸送の模式図[37]

1.5.2 ドーパント

前述したように、Si 単結晶から製造された Si ウェーハは CMOS や MOSFET などの半導体デバイスの基板として利用されている. これらの半導体デバイスの電気的特性を制御する目的で、ドーパントを添加した Si ウェーハが用いられている[8]. ドーパントの添加濃度は、所望の電気的特性に応じて低濃度から高濃度まで幅広い. 垂直構造のパワーデバイスでは、低電気抵抗率を持つ Si ウェーハが必要となってくる. この低電気

抵抗率は、スイッチング損失を最小限に抑え、デバイス効率を高めるために必要とされる。例えば、5 mΩ 未満の電気抵抗率を得るためには、キャリア濃度が $1.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ を超える、つまり、 $1.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ よりも高いドーパント濃度を実現する必要がある[40]。また、LSI などに用いられる CMOS デバイスでは、Si 基板中の電子の流れを制御する目的で高濃度の B を添加した P 型基板が用いられる[6]。

このような高濃度にドーピングされた Si 単結晶は Cz 法のみで成長可能であり、Si 融液に B, P, As, Sb などのドーパントを添加することによって実現される[8]。

次節では、Cz 法による Si 単結晶成長中において結晶に導入される点欠陥および成長欠陥の概要に関して述べる。

1.6 点欠陥と成長欠陥

Si 単結晶の点欠陥は、図 1.10 に示すように、結晶格子の原子が存在しない原子空孔 (V) と結晶格子間に存在する格子間 Si 原子 (I) の 2 種類がある[10]。図 1.11 に示すように、これらの点欠陥は結晶化の際に固液界面から導入され、結晶の冷却に伴って、各温度で決まる熱平衡濃度に近づいていく。点欠陥濃度は、その生成消滅の場所である結晶表面や固液界面では熱平衡濃度となっているが、点欠陥の移動速度よりも結晶の育成速度（引き上げ速度）が大きい場合、平衡濃度に達することができず、結晶内部は過飽和となる。過飽和となった点欠陥は、ある過飽和度で凝集して成長欠陥（Grown-in 欠陥とも呼ぶ）を作ることが知られている[9]。 V と I の成長欠陥を、それぞれボイドと格子間型転位クラスターと呼ぶ。これら成長欠陥は電子デバイスの性能に影響することから、成長中の Si 結晶への点欠陥取り込みの物理的な理解と制御が重要となっている[41]。

Voronkov は、引き上げ速度 (V_p) と固液界面近傍における結晶内成長方向の温度勾配 (G_n) の比 (V_p/G_n) が、点欠陥分布と成長欠陥の形成において重要なパラメータであることを理論的に説明した[42, 43]。この理論モデルの基礎となっているのは、 V と I の

輸送および対消滅反応速度である。これらの速度のバランスによって結晶内に取り込まれる優勢点欠陥種が決まる。 V は主に引き上げられる結晶内の移流によって輸送されるが、 I は冷却時に結晶内の拡散によって輸送する。したがって、Cz法によるSi単結晶成長においては、移流に影響を与える引き上げ速度 (V_p) と拡散過程に影響を与える固液界面近傍における結晶内成長方向の温度勾配 (G_n) が点欠陥を制御するための重要なパラメータとなる。優勢点欠陥種を決める V_p / G_n は臨界 V_p / G_n と定義され、その臨界値以下では格子間Si原子優位のI型Si結晶となり、以上では原子空孔優位のV型Si結晶となる。しかしながら、実験による温度勾配の測定が難しいことから、正確な臨界 V_p / G_n は収束していない[9]。

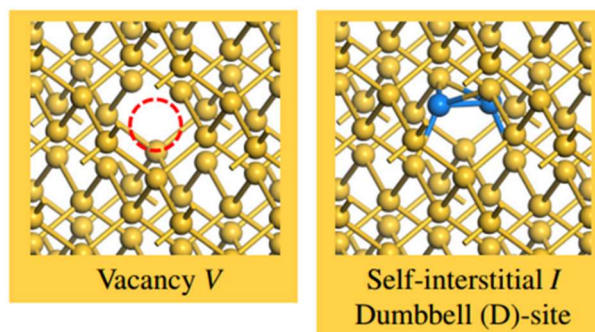


図 1.10 原子空孔 (V) と格子間Si原子 (I)

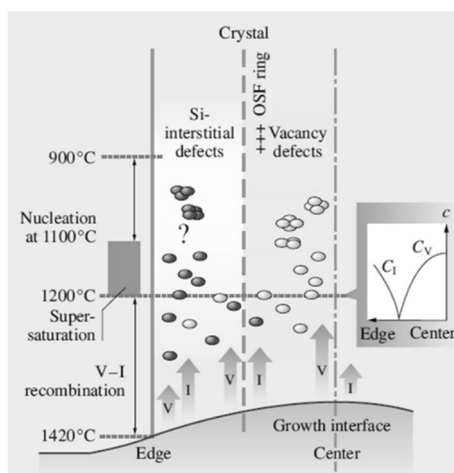


図 1.11 Si単結晶内における点欠陥の輸送および凝集過程の模式図[9]

1.6.1 結晶内熱応力が点欠陥挙動に与える影響

現在では、無欠陥の 300 mm 直径の Si 単結晶の製造が可能となっている。しかしながら、最近になって、成長中の結晶内に発生する熱応力が点欠陥濃度分布に影響することが Nakamura らの実験による研究[44]や Vanhellemont らの第一原理計算による研究[45, 46]によって明らかとなった。前述したように、熱応力は成長中の Si 結晶内温度分布の不均一性に由来するものであり、結晶直径、引き上げ速度などの成長条件、周囲の温度環境などに依存する。特に、点欠陥が発生する固液界面近傍での熱応力が重要であり、Sueoka らの第一原理計算を用いた研究によって、圧縮応力が V の生成を促進させ、逆に、引張応力が I の生成をわずかに促進させることが分かっている[47]。図 1.12 に、Sueoka らの第一原理計算によって得られた点欠陥の形成エンタルピーの応力依存性を示す。この計算では、等方性応力 (Isotropic stress) と平面応力 (Plane stress) の両方が検討されている。図中の赤色と青色の実線は、それぞれ等方性応力と平面応力の場合を示している。固液界面では成長方向の応力を無視できるため、固液界面での点欠陥形成を検討するうえでは、平面応力の考慮が重要となる。この結果から分かるように、 V の形成においては、平面応力が圧縮応力になったとき形成エンタルピーが負の状態となっている。さらに、圧縮応力が大きくなるほど形成エンタルピーが下がることがわかる。すなわち、固液界面の圧縮応力が大きいほど V の形成が促進されることを示している。一方、 I の形成の場合、平面応力が引張応力になったとき形成エンタルピーがわずかに負の状態となっている。

固液界面近傍の熱応力は、固液界面形状に依存することから、固液界面形状の制御も点欠陥濃度分布の制御において重要となると考えられる。

今後期待される 400 mm 以上の大口径 Si 単結晶成長において、熱応力はより増大していくと考えられる。したがって、点欠陥挙動に与える熱応力の影響およびその成長条件依存性を評価することは、無欠陥 Si 結晶成長を実現するうえで重要である。

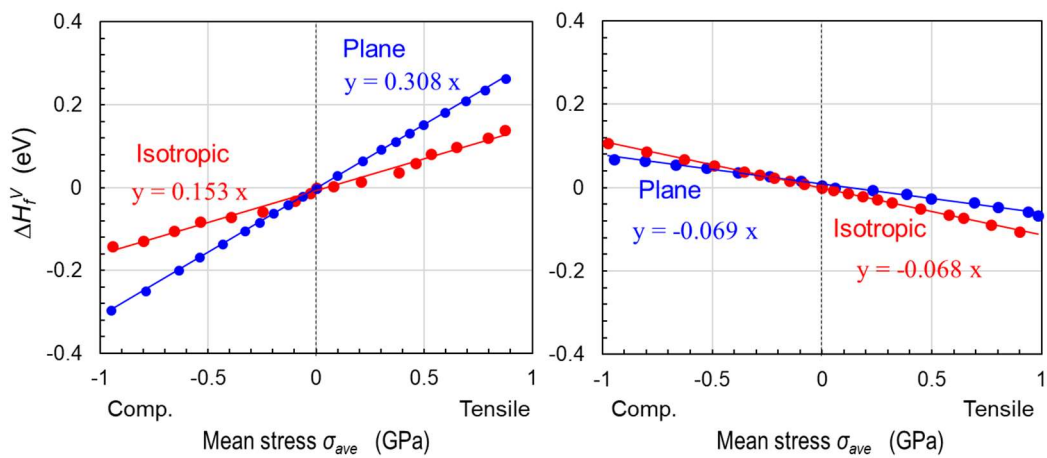


図 1.12 空孔（左）と格子間 Si 原子（右）の形成エンタルピーの応力依存性

1.6.2 不純物が点欠陥挙動に与える影響

これまでの実験による研究から、Si 単結晶成長において P 型 (B), N 型 (P, As, Sb) や電気的中性 (C, Sn) の置換型不純物を添加すると、結晶内部の V と I の濃度が影響を受けることが知られている。ここで、B, P, As, Sb は Si ウェーハの電気伝導率制御のための代表的なドーパントである。これらの実験結果の一部を表 1.2 にまとめる。これらの結果から、結晶内の優勢点欠陥の種類が、不純物の種類や濃度に依存することが分かる。

表 1.2 実験により観測された優勢点欠陥種の不純物種および濃度依存性

ドーパント種	成長法	濃度	優勢点欠陥種	文献
Sb	Fz	$> 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$	V	[48]
As	Cz	$> 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$	V	[49]
B	Cz	$> 2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$	I	[50]
C	Cz	$> 6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$	I	[51]

近年, Sueoka らは, 第一原理計算を用いた不純物の点欠陥挙動に与える影響のメカニズムに関して報告している[52, 53]. 彼らの第一原理計算の結果から, Si 結晶内の不純物の存在が点欠陥周囲の局所的な電氣的環境と格子歪みに影響を与え, 点欠陥の形成に影響することが分かった. P, Sb, Sn, O の不純物では V の形成が促進され, V 型の Si 結晶になる. 一方, B や C では, $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上の濃度で I の形成が促進され, I 型の Si 結晶になることが示された.

前述したように, 現在, 半導体デバイス基板用に高濃度にドーパントを添加した Si 単結晶が使用されている. これら高濃度添加 Si 単結晶の高品質化を実現するうえで, 点欠陥挙動に与えるドーパント種および濃度の依存性を定量的に評価することが重要となる.

次節では, 高濃度にドーパントを添加した際に問題となる組成的過冷却の概要に関して述べる.

1.7 組成的過冷却と結晶形態の不安定化

Cz 法による Si 単結晶成長中の高濃度ドーパント添加により, 結晶内において転位や粒界の発生頻度が増加することが知られている. この様な結晶欠陥が発生する主要因の一つは, 固液界面の組成的過冷却に起因する形態的不安定性であると考えられている[40, 54].

組成的過冷却とは, 固液界面近傍の融液中において平衡偏析係数 k_0 が 1 以下のドーパントが偏析により強く濃縮されることによって, 固液界面近傍融液中の実際の温度が平衡温度より下がる現象のことである[35, 55].

前述したように, Si 単結晶成長に関連するドーパント (例えば, B, P, As) の k_0 は 1 よりも小さい. これは, 結晶に取り込まれるドーパント濃度 C_{cryst} が融液中の濃度 C_{melt} よりも低いことを意味する. この場合, 結晶に取り込まれなかったドーパントは固液界

面近傍の融液中で濃縮され、固液界面とバルク融液領域との間に、非常に薄い濃度境界層が形成される。この局所的なドーパント濃度の分布は、局所的な平衡温度分布をもたらす。

組成的過冷却が発生した場合、固液界面は形態的に不安定となる。これは、固液界面に形成された微小な突起が過冷却状態の融液領域に向けて成長するためである。このような突起が局所的にある距離を保ち、成長することが知られている。これをセル成長と呼び、組成的過冷却による固液界面の形態不安定性の初期にみられる現象である[54]。図 1.13 は、実験によって観測された固液界面内のセル成長を示す。このような突起の間の領域では、ドーパントが徐々に濃縮され、最終的には結晶に含まれるようになる。セル成長の後、ファセット成長を経て、多結晶成長へと移行することが実験的に観測されている[54]。したがって、組成的過冷却が起こると、その後の安定した単結晶成長を行うことが不可能となる。

次節では、上記の Cz 法による Si 単結晶成長の技術的内容を踏まえ、Cz 法による Si 単結晶成長技術に関する数値解析の概要とその課題に関して述べる。

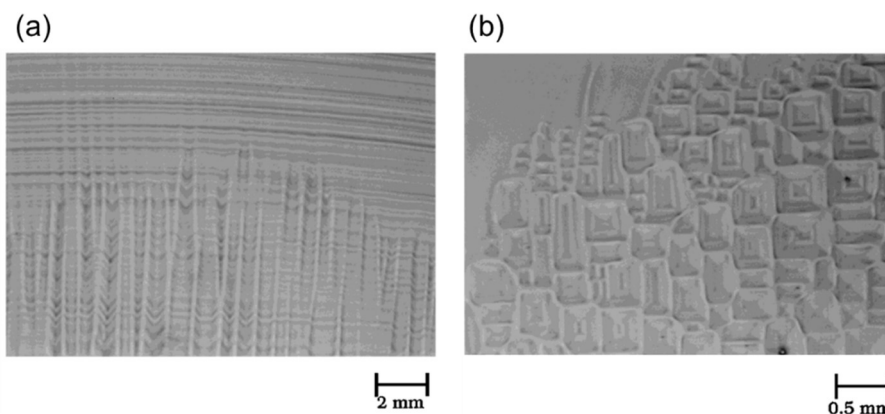


図 1.13 Si 単結晶の(a)垂直と(b)水平断面におけるセル成長の光学顕微鏡写真[54]

1.8 Cz 法 Si 単結晶成長の数値解析とその課題

Cz 法による Si 単結晶成長において、Si 融液およびガス流れや伝導伝熱および輻射熱といった Cz 炉内の輸送現象は、結晶の品質を決定する主要因子の一つである。したがって、高品質な Si 単結晶を得るためには成長中の輸送現象の深い理解とその制御が必要である。しかしながら、Cz 炉内の輸送現象に関係する因子は非常に多く、またそれらが互いに複雑に関係しているため、高温である Cz 炉内の輸送現象を実験によって理解することは非常に困難である。このような Cz 炉内の複雑な輸送現象の理解に対して、数値解析が学術研究のみならず生産現場でも精力的に利用されている[10, 18]。図 1.14 は、数値解析によって予想された Cz 炉内の温度分布と融液内の流速分布および流線を示す。

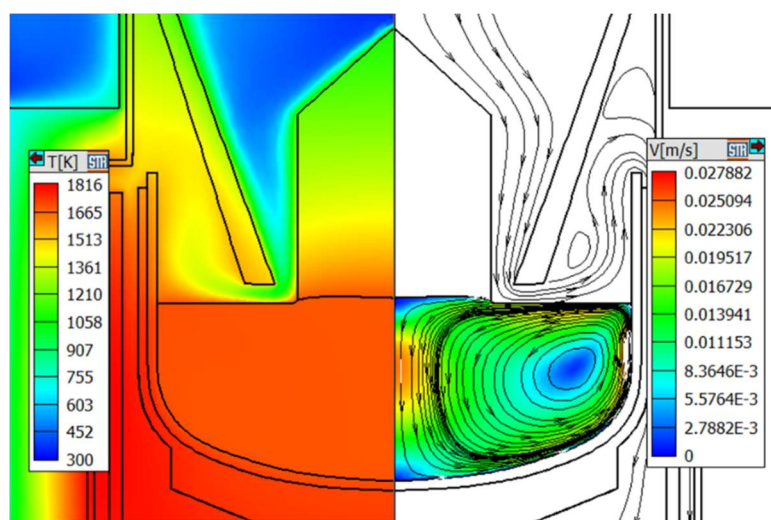


図 1.14 数値解析で得られた炉内温度分布（左）と融液内の流速分布と流線（右）

数値解析とは、流体や固体部材を連続体とみなし、離散化した解析空間内に対して熱輸送方程式、流体の運動方程式（ナビエ・ストークス式）、不純物の輸送方程式などの微分方程式を数値解析的に計算する手法である[56-58]。解析結果として Cz 炉内の温度

分布，流速分布，不純物（酸素，炭素，ドーパントなど）の濃度分布，固液界面形状や熱応力分布などを得ることができる．解析手法の詳細に関しては，第2章で述べる．

数値解析には，Cz 炉構造および物理量分布の回転対称を仮定した 2 次元軸対称定常解析，融液対流の非対称性および時間変動を考慮した 3 次元非定常解析がある[12]．近年では，実際に結晶が引き上がる過程を考慮した 2 次元軸対称非定常引き上げダイナミック解析も開発されており，結晶長や融液残量の変化に伴う過渡的な物理現象を考慮した成長プロセス全体の解析も可能となってきた[30, 59]．

Cz 法による Si 単結晶成長の数値解析の歴史は比較的早く，結晶直径が 100 mm 以下であった 1970 年代初頭から Si 融液のみを解析対象とした 2 次元軸対称定常解析が主に行われていた[10]．その後，結晶直径の大口径化および融液量の増加に伴い，融液対流を乱流と仮定した 3 次元非定常解析が行われるようになった[60]．2000 年代に入ってくると結晶直径が 300 mm の Si 単結晶の製造が開始され，融液の対流制御を目的とした磁場印加が適用されるようになり，特に横磁場を印加した成長方法が広く利用されるようになった．それに伴い磁場印加を考慮した 3 次元数値解析も開発され，現在では現実的に即した精度の高い数値解析が可能となっている[24, 26, 61]．

融液対流などの解析以外に，近年，結晶の高品質化を目的とした成長中の Si 結晶内の点欠陥（原子空孔，格子間 Si 原子）および成長欠陥の数値解析モデルが開発されている[62, 63]．これらの点欠陥解析では，固液界面で発生した点欠陥の結晶内での再結合および凝縮を伴う輸送現象を解析することができ，解析結果として結晶内の点欠陥や成長欠陥の濃度分布を得ることができる．また，前述で示した 2 次元軸対称非定常引き上げダイナミック解析モデルを適用することによって，結晶が引き上げられていく過程での結晶内の点欠陥濃度分布の時間変化や成長欠陥の形成過程を詳細に解析することができる．

上述したように，Cz 法による Si 単結晶の数値解析の進展は著しいものの，将来の半

導体デバイスの超微細化および高性能化に向けて基板材料である Si 単結晶のさらなる高品質化が求められる中で、数値解析もさらなる高精度化が必要となっている。さらに数値解析は、近年研究が進んでいるプロセスインフォマティクス[64, 65]に応用されるなど、ますます重要なツールとなっている。

以下では、本研究の対象である解析技術とその課題に関して述べる。

1.8.1 熱応力と不純物の影響を考慮した点欠陥解析モデル

Si 単結晶の点欠陥は、原子空孔と格子間 Si 原子の 2 種類に分けられる。これらの結晶内に導入される点欠陥の制御に対して、数値解析を用いた成長プロセスの最適化が試みられている。

前述したように、近年、点欠陥の生成が結晶内熱応力や結晶に取り込まれる不純物(酸素、炭素)およびドーパント (B, P など) の種類や濃度に依存することが実験や第一原理計算によるアプローチから分かってきた。最近になって、Kamiyama らにより、小口径 (200 mm) Si 結晶に対する熱応力を考慮した点欠陥の数値解析と実験との比較が報告され、モデルの妥当性が明らかにされた[66]。しかしながら、大口径 Si 結晶における熱応力に関するこのような数値解析は行われていない。さらに、不純物やドーパントの影響を考慮した点欠陥輸送に関する数値解析モデルの報告は無いことから、それらの種類、濃度および分布が結晶内の点欠陥分布に与える影響は明らかになっていない。

1.8.2 組成的過冷却の解析モデル

前述したように、B, P, As などの高濃度添加条件下での成長の場合、組成的過冷却により結晶成長が不安定化し、最終的には多結晶成長につながる。したがって、組成的過冷却の現象を数値解析で予測することは、結晶品質の向上および生産ロスを低下する

うえで強力なツールとなりうる。しかしながら、組成的過冷却に関する数値解析モデルの研究はほとんど報告されていないことから、今後の開発および検証が期待される。

1.9 研究目的と本論文の構成

本研究の目的は、半導体デバイスの高性能化にとって重要である Cz 法による高品質 Si 単結晶成長の数値解析に関する研究である。具体的な研究項目は、以下の通りである。

I) Si 単結晶成長における熱応力と不純物の影響を考慮した点欠陥挙動の数値解析モデルを構築し、2次元軸対称定常解析を通じて、熱応力やドーパントなどの不純物種および濃度が結晶内の点欠陥濃度分布に与える影響を明らかにする。また、熱応力と点欠陥濃度分布の引き上げ速度依存性に関して研究を行う。

II) I)で構築した解析モデルを実装した2次元軸対称非定常引き上げダイナミック解析を通じて、引き上げ中の熱応力、ドーパント濃度、結晶直径の過渡的な変化が点欠陥濃度分布に与える影響を明らかにする。

III) 組成的過冷却を考慮した結晶成長数値解析モデルを構築し、3次元非定常解析を通じて、組成的過冷却のドーパント種および濃度や成長条件依存性を明らかにするとともに、組成的過冷却を抑制する方法を検討する。

IV) III)で構築した解析モデルを用いて3次元非定常解析を行い、実験データとの比較を通して、解析モデルの定量的な評価とモデルの限界に関して検討する。

本論文は、7章により構成される。各章の構成を図 1.15 に示す。

第1章では、本研究の背景を述べたうえで、研究目的と本論文の構成を示す。

第2章では、第3章から第6章の研究内容の基礎となる Cz 法による Si 単結晶成長に関する数値解析の概要（計算格子作成、物理モデル、解析手法）について述べる。

第3章では、熱応力と不純物の影響を考慮した点欠陥輸送解析モデルの構築と、400 mm 直径の大口径 Cz 法 Si 単結晶成長プロセスに対する数値解析の結果について述べ

る。また、同直径の結晶に対する熱応力と点欠陥濃度分布の引き上げ速度依存性に関する数値解析の結果について述べる。

第4章では、結晶中の熱応力とドーパント (B) の結晶への取り込みの影響を考慮した2次元軸対称非定常引き上げダイナミクス解析に基づく点欠陥輸送解析モデルについて述べる。また、結晶中におけるB濃度、熱応力、結晶直径の過渡的な変化が結晶中の点欠陥濃度分布に与える影響について述べる。

第5章では、高濃度ドーパント (P, B, As) 添加条件下での組成的過冷却を考慮した数値解析モデルについて述べる。また、その数値解析から明らかとなった組成的過冷却のドーパント種、濃度、引き上げ速度などの成長条件依存性について述べたうえで、組成的過冷却を抑制する方法について述べる。

第6章では、Cz実験炉による高濃度B添加Si単結晶で観測されたセル成長の実験結果を用いた組成的過冷却の数値解析モデルの評価について述べる。

第7章では、本研究を総括して結論とする。

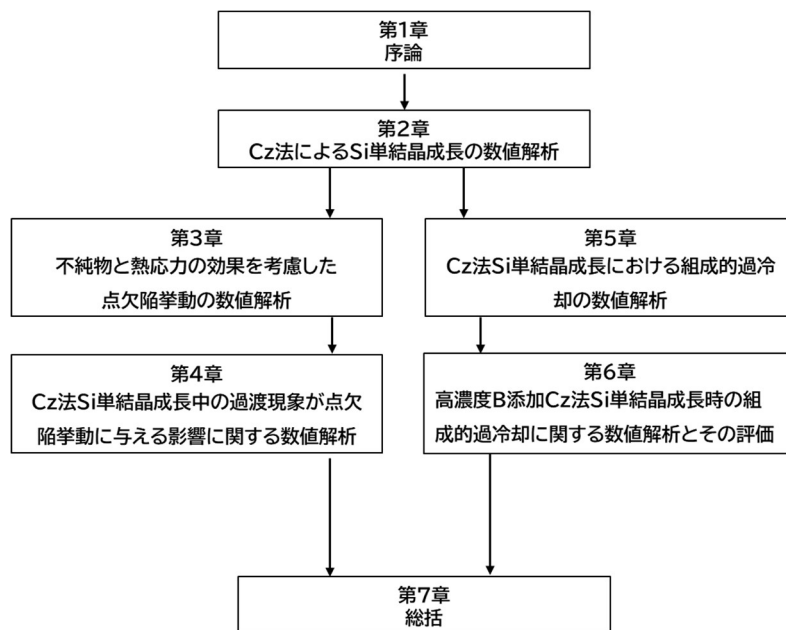


図 1.15 本論文の構成

第2章 Cz 法による Si 単結晶成長の数値解析

2.1 緒言

第1章でも述べたように，Cz 法による Si 単結晶成長において Cz 炉内の各種輸送現象は Si 単結晶の品質を決定する主要因子の一つである．従って，高品質な Si 単結晶を得るためには，これら輸送現象の理解と精密な制御が必要である．数値解析は，Cz 炉内の輸送現象を理解するための強力なツールであり，温度分布，流速分布，不純物の濃度分布，固液界面形状，熱応力分布，点欠陥濃度分布などの解析結果を得ることができる．

本章では，本研究の数値解析に使用した STR Group 社製の結晶成長解析専用ソフトウェアである CGSim[67]で考慮される数値解析の種類，解析領域，各種物理現象の支配方程式と境界条件，計算格子，計算手法，および Si 融液と Si 単結晶の物性に関して述べる．

2.2 数値解析の種類

Cz 法による Si 単結晶成長の数値解析には，2次元軸対称定常解析，3次元非定常解析および2次元軸対称非定常引き上げダイナミクス解析が適用できる．各解析の概要は次のとおりである．

・2次元軸対称定常解析：Cz 炉構造および物理量分布の回転対称を仮定し，2次元軸対称の解析領域に対して定常計算を行う．このとき，結晶形状の変化速度に比べて熱輸送と対流の速度が大きいと仮定し，Si 単結晶と融液の形状を固定する（擬定常近似）．

・3次元非定常解析：3次元構造に対して，融液対流の時間変動および空間的な非対称性を考慮した非定常解析を行う．このとき，結晶形状の変化速度に比べて熱輸送と対流の速度が大きいと仮定し，Si 単結晶と融液の形状を固定する（擬定常近似）．

・2次元軸対称非定常引き上げダイナミクス解析: Cz 炉構造および物理量分布の回転対称を仮定し, 2次元軸対称の解析領域に対して非定常計算を行う. このとき, 結晶成長に伴う結晶と融液の形状の時間変化を考慮して解析を行う.

次節では, 対象とする解析領域の詳細に関して述べる.

2.3 解析領域

一般的な Si 単結晶成長用 Cz 炉の構造を図 2.1 に示す. 主に断熱材, グラファイト坩堝, 石英坩堝および SUS 外壁で構成されており, 成長段階では Si 融液および Si 単結晶が存在する. Cz 炉内は Ar ガスで満たされており, 炉の上部と下部に Ar ガスの流入口と流出口が存在する. 数値解析の対象となる解析領域は, 解析の目的や考慮する空間の次元によって異なる. 2次元軸対称を仮定した数値解析では, Cz 炉全体が解析領域となる.

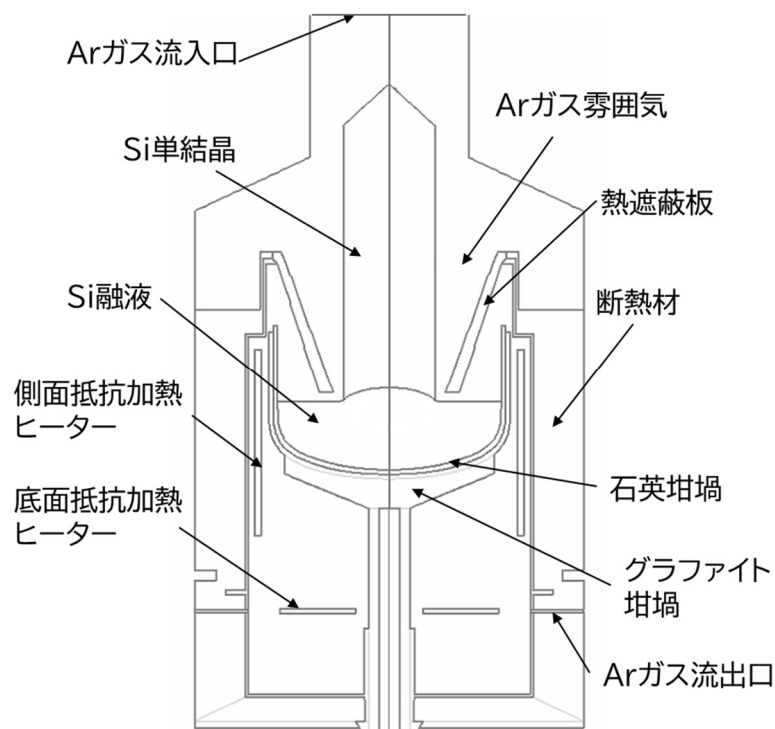


図 2.1 Cz 炉構造全体の模式図

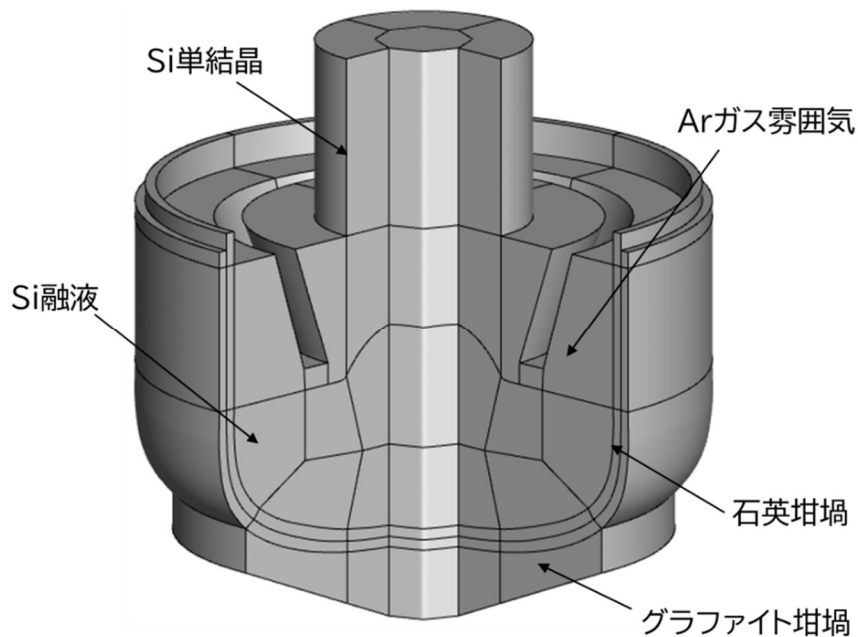


図 2.2 3次元非定常解析の解析領域

一方、Si 融液内の詳細な熱輸送と対流の計算を目的とした 3 次元非定常解析では、図 2.2 のような Si 融液、Si 単結晶、石英坩埚、グラファイト坩埚および Ar ガス雰囲気構成される 3 次元構造が解析領域となる。

各解析領域で計算する問題として、Si 融液と Ar ガスの流体領域では、熱輸送（伝導伝熱と対流伝熱）、対流、不純物輸送の解析を行う。グラファイト坩埚、断熱材、石英坩埚、抵抗加熱グラファイトヒーターなどの固体領域では伝熱解析を行う。Si 単結晶では、熱輸送（伝導伝熱と引き上げによる熱の移流）、熱応力、点欠陥輸送の解析を行う。透明な Ar ガスを通した固体間では、輻射熱も考慮する。

次節では、解析に使用される各種支配方程式の詳細に関して述べる。なお、各種物性を表す記号と計算に用いた物性値に関しては、2.10 節でまとめている。

2.4 熱・物質輸送解析

本節では，流体領域（Si 融液と Ar ガス）および固体領域（Si 結晶と石英坩堝など）における，熱と物質の輸送に関連する支配方程式と境界条件に関して述べる．

2.4.1 支配方程式

2.4.1.1 流体領域の熱輸送および対流解析

流体領域における熱輸送および対流は，式(2-1)～式(2-3) の微分方程式で表される．これらは順番に，連続の式，運動方程式（ナビエ・ストークス方程式），熱エネルギー輸送方程式である．式(2-2)の右辺第 2 項はせん断応力項を示し，せん断応力 $\hat{\tau}$ は式(2-5) で表される[26, 68]．ここで， μ_{eff} は分子粘性 (μ) と乱流粘性 (μ_t) の和として表される．乱流粘性の詳細に関しては，2.4.1.4 目で詳細を述べる．式(2-2)の右辺第 4 項はローレンツ力を示し，これは磁場印加を考慮した場合にのみ適用される．式(2-3)の右辺第 1 項の λ_{fluid_eff} は，乱流効果を考慮した有効熱伝導率を示し，式(2-4)で表される．

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{u}) = 0 \quad (2-1)$$

$$\frac{\partial (\rho \vec{u})}{\partial t} + (\vec{u} \cdot \nabla) \rho \vec{u} = -\nabla p + \nabla \cdot \hat{\tau} + (\rho - \rho_0) \vec{g} + \vec{j} \times \vec{B} \quad (2-2)$$

$$\frac{\partial (\rho c_p T)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho c_p \vec{u} T) = \nabla \cdot (\lambda_{fluid_eff} \nabla T) \quad (2-3)$$

$$\lambda_{fluid_eff} = \lambda + \frac{c_p \mu_t}{Pr_t} \quad (2-4)$$

$$\hat{\tau} = \mu_{eff} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) - \frac{2}{3} \mu_{eff} \delta_{ij} \nabla \cdot \vec{u} \quad (2-5)$$

式(2-2)は、低マッハ数ナビエ・ストークス方程式であり、亜音速で大きな温度変化を伴うガス流れに最も適したモデルである[68]。また、非圧縮性流体と仮定した Si 融液の流れにも適用される。特に Si 融液の対流の計算では、自然対流が重要であり、密度の温度依存性を考慮する必要がある。Ar ガス雰囲気中の密度は、Ar の分子量および炉内圧を用いて理想気体を仮定した状態方程式から計算される。式(2-1)～式(2-3)の左辺第 1 項は時間項を示し、非定常計算の場合のみ適用される。一方、定常計算の場合は、この時間項は考慮しない。

後述する境界条件を満たすように上記の微分方程式を用いて数値解析することにより、例えば図 2.3 に示す Si 融液内の温度分布、流速分布および対流パターン（流線）を得ることができる。

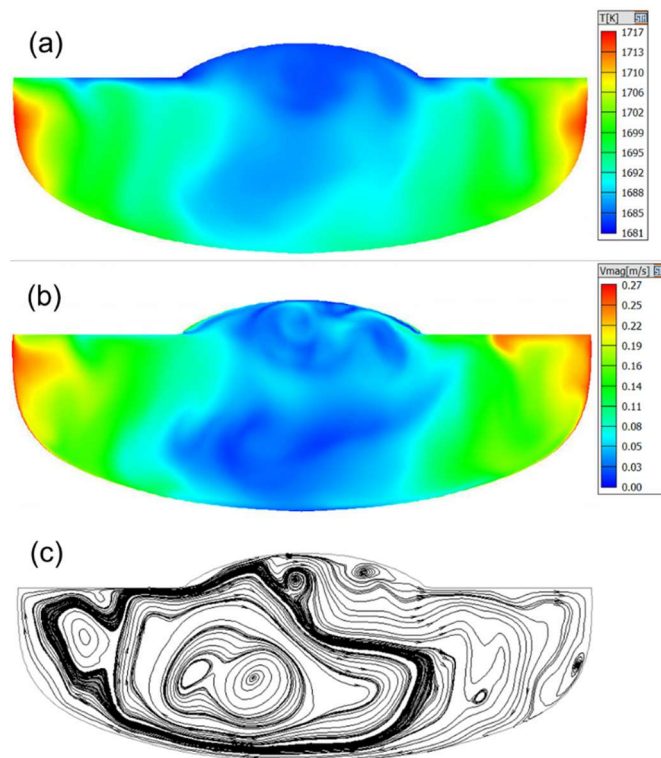


図 2.3 3次元非定常解析で得られたある瞬間の融液内の(a)温度分布、(b)流速分布および(c)対流パターン（流線）

2.4.1.2 磁場解析

Si 融液に静磁場を印加すると、融液内に誘導電流が発生することが知られている。誘導電流は、スカラーポテンシャル (Φ) を用いた式(2-6)から計算される。このとき、スカラーポテンシャルは電流保存式である式(2-7)から計算される。得られた誘導電流は、式(2-2)のローレンツ力の計算に使用される[10, 68].

$$\vec{j} = \sigma \left(-\nabla\Phi + \vec{u} \times \vec{B} \right) \quad (2-6)$$

$$\nabla \cdot (\sigma \nabla \Phi) = \nabla \cdot \left(\sigma \cdot (\vec{j} \times \vec{B}) \right) \quad (2-7)$$

Si 融液以外に Si 単結晶も導電体であり、固液界面を通して Si 融液内の誘導電流分布に影響を与える。従って、Si 融液に加えて Si 単結晶も磁場計算領域として考慮する。

2.4.1.3 不純物輸送解析

流体内の不純物輸送の支配方程式は式(2-8)で表される。不純物是对流による移流と濃度勾配による拡散によって輸送されると考え、左辺第 2 項および右辺第 1 項はそれぞれ移流項と拡散項を表す。移流項の流速 \vec{u} は、計算された Si 融液の流速が使用される。なお、不純物は媒質である Si 融液より十分希薄であることから、融液の物性に影響を与えないと仮定する。

$$\frac{\partial(\rho\varphi_i)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho\vec{u}\varphi_i) = \nabla \cdot (D_{\varphi_i} \rho \nabla \varphi_i) \quad (2-8)$$

さらに D_{φ_i} は不純物の拡散係数を示し、各不純物に固有の値が使用される。本研究では、Si 融液内のドーパント輸送に対して、不純物輸送方程式を適用した[69].

2.4.1.4 乱流モデル

Cz 法による Si 単結晶成長中の融液対流は、自然対流や坩堝と結晶の回転による強制対流などが複雑に作用するため、乱流状態となっている。乱流とは、運動量、熱エネルギー、不純物などを輸送する流速の変動によって特徴付けられる流れである。乱流を解析する方法として、直接数値解析法 (DNS) がある[58]。しかし、この解析法は膨大な計算機資源と計算時間を必要とする。そこで開発された、より計算負荷が少ない解析法がレイノルズ平均モデル (RANS) とラージエディーションシミュレーション (LES) である[58]。これらのモデル化方法は、Cz 法の Si 単結晶成長解析でも頻繁に使用されている[12, 26, 70]。RANS では、平均流に対する乱れの効果であるレイノルズ応力を表現するために乱流モデルが導入される。乱流モデルとしては、1 方程式モデルや k- ϵ モデルが用いられる[57, 70]。一方、LES は、乱流の非定常解析に用いられる手法であり、計算格子以下のサブグリッドスケールの渦を乱流モデルでモデル化し、それ以上の大きなグリッドスケールの渦を直接計算する方法である。用いられる乱流モデルとしては、1 方程式モデルやスマゴリンスキーモデルがある。乱流モデル式の詳細に関しては、他の文献を参照されたい[70]。本研究では、融液および Ar ガス対流を乱流状態と仮定し、2 次元軸対称定常解析と非定常解析では RANS と 1 方程式モデルを使用した。一方、3 次元非定常解析では LES と 1 方程式モデルを使用した。

2.4.1.5 固体領域の熱輸送解析

固体領域における熱輸送の支配方程式は式(2-9)で表される。解析に考慮される固体材料を不透明と仮定した場合、伝導伝熱のみが考慮される。右辺は伝導伝熱による熱流束を表し、固体材料に固有の熱伝導率 λ_{solid} が使用される[71]。

$$\frac{\partial(\rho c_p T)}{\partial t} = \nabla \cdot (\lambda_{solid} \nabla T) \quad (2-9)$$

Cz 法による Si 結晶成長では，グラファイト製の抵抗加熱ヒーターが使用される．このような熱源をもつ固体材料における熱輸送の支配方程式は，式(2-9)の右辺に熱源 S_T を加えた式(2-10)で表される．

$$\frac{\partial(\rho c_p T)}{\partial t} = \nabla \cdot (\lambda_{solid} \nabla T) + S_T \quad (2-10)$$

なお，Si 単結晶は成長中であることから，結晶内の熱輸送に関しては，伝導伝熱に加えて，結晶内の局所的な移動速度から計算される熱の移流も考慮される[72]．

2.4.2 境界条件

2.4.2.1 対流解析に関する境界条件

Si 融液や Ar ガス雰囲気の大気対流計算における境界条件は，流体と固体壁，Ar ガスと Si 融液（以後，融液自由表面と記す）の境界に適用される．静止している固体と流体の境界条件として，non-slip 条件が適用される[57]．この条件では，固体壁との摩擦により，流体と固体の境界における流体の流速がゼロとなる．一方で，回転している結晶および石英坩堝と Si 融液の境界条件は，non-slip 条件の仮定のもとで壁面に対する法線方向の速度成分をゼロとし，接線方向の速度成分を回転している壁の速度と等しいとする．2次元軸対称モデルの中心軸上では，半径方向の速度勾配をゼロとする．融液自由表面では，各相の流速における接線成分は界面上で等しいとし，併せて式(2-11)の条件が適用される．ここで，左辺および右辺第 1 項は，流体の流れによるせん断応力項を示し，右

辺第2項はマランゴニカを表す。マランゴニカは、マランゴニ係数 M_g に融液自由表面の接線方向の温度勾配を乗じたものとして表わされる[12].

$$\left(\mu \frac{\partial u_{\tau_i}}{\partial n} \right)_{gas} = \left(\mu_{eff} \frac{\partial u_{\tau_i}}{\partial n} \right)_{melt} + M_g grad_{\tau_i}(T) \quad (2-11)$$

2.4.2.2 磁場解析に関する境界条件

磁場解析における境界条件は、各種材料間の境界によって異なる。Si融液と石英坩堝、Si融液とArガス、Si結晶とArガスの境界は絶縁条件と考えられる。これらの境界を通して電流は流れないと仮定すると、境界条件は式(2-12)と式(2-13)のように表される。

$$\vec{j} \cdot \vec{n} = 0 \quad (2-12)$$

$$\sigma_1 \frac{\partial \Phi_1}{\partial n} = \sigma_1 \cdot (\vec{u} \times \vec{B}) \cdot d\vec{s} \quad (2-13)$$

導電性のあるSi融液とSi単結晶の固液界面では電流が流れるため、境界と垂直方向の電流成分が等しいとする電流保存則が適用され、境界条件は式(2-14)と式(2-15)のように表される。

$$\vec{j}_{melt} \cdot \vec{n}_{melt} = \vec{j}_{cryst} \cdot \vec{n}_{cryst} \quad (2-14)$$

$$\sigma_{melt} \frac{\partial \Phi_{melt}}{\partial n} = (\sigma_{melt} - \sigma_{cryst}) \cdot (\vec{u} \times \vec{B}) \cdot d\vec{s} + \sigma_{cryst} \frac{\partial \Phi_{cryst}}{\partial n} \quad (2-15)$$

2.4.2.3 熱輸送解析に関する境界条件

熱輸送計算に使用される境界条件は、各種材料間の境界によって異なり、異なる不透明材料間の境界は式(2-16)で表される。この境界条件は、不透明材料 1 と不透明材料 2 の境界を通して入る伝導伝熱による熱流束が等しいことを表している。

$$\left(\lambda \frac{\partial T}{\partial n} \right)_{\text{opaque}_1} = \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial n} \right)_{\text{opaque}_2} \quad (2-16)$$

一方、不透明材料と透明 Ar ガス雰囲気間の境界は式(2-17)で表される。この境界条件では、伝導伝熱による熱流束に加えて、右辺第 2 項で境界から Ar ガス雰囲気中に放出される自己輻射熱と右辺第 3 項の外部から入射する輻射熱が考慮される[68]。輻射熱の計算に関しては、2.4.2.4 目で詳細を述べる。

$$\left(\lambda \frac{\partial T}{\partial n} \right)_{\text{solid}} = \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial n} \right)_{\text{gas}} + \sigma_b \varepsilon_{\text{rad}} T_w^4 - \varepsilon_{\text{rad}} Q_{\text{rad}}^{\text{in}} \quad (2-17)$$

2.4.2.4 輻射熱輸送解析に関する境界条件

輻射熱は媒体を介さない固体表面間の熱輸送であり、その計算には輻射熱の放出面と入射面の幾何学的配置で決まる形態係数が使用される[10, 71]。輻射熱の対象となるのは Ar ガスに接する固体表面や融液自由表面であり、輻射熱を等方的に放射および反射する拡散面と仮定する。このとき、Ar ガスによる輻射熱の吸収および屈折は考慮しない。

表面要素 i で放出される熱流束は式(2-18)で表される。式(2-18)の右辺第 1 項と第 2 項は、自己輻射熱と反射による輻射熱をそれぞれ表している。表面要素 i に入射する全輻

射熱は、表面要素 j から放出される輻射熱と形態係数を用いて式(2-19)で表される。ここで、表面要素 i と j が図 2.4 のように配置されている場合、形態係数は式(2-20)で表される。

$$q_i^{out} = \sigma_b \varepsilon_i T_w^4 + (1 - \varepsilon_i) q_j^{in} \quad (2-18)$$

$$q_{rad}^{in} = \varepsilon_i \sum_{j=1}^{N_e} q_j^{out} F_{ij} \quad (2-19)$$

$$F_{ij} = \frac{1}{A_i} \iint_{A_i, A_j} \frac{\cos \phi_i \cos \phi_j}{\pi R^2} \delta_{ij} dA_i dA_j \quad (2-20)$$

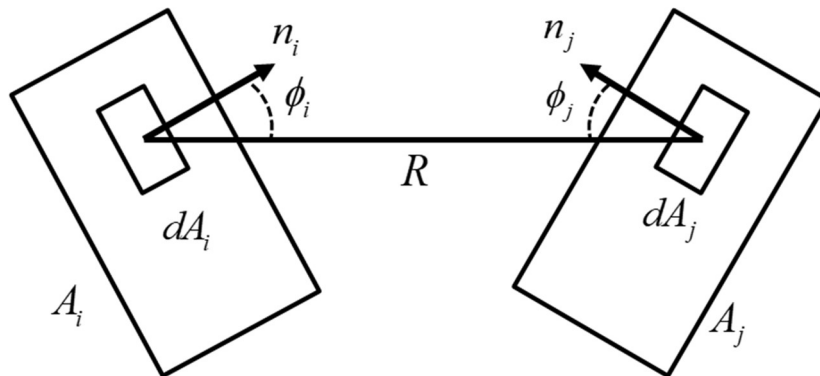


図 2.4 形態係数の計算に関する要素表面間の関係

2.4.2.5 固液界面での相変化および界面形状修正に関する境界条件

結晶成長速度は、Si 融液から固液界面に入る熱流束、固液界面から Si 単結晶側に入る熱流束および結晶化に伴い放出される潜熱の熱収支によって決定される。この熱収支はステファン問題と呼ばれ、式(2-21)で表される[72, 73]。ここで左辺は、放出される潜熱を表す。一方、右辺第 1 項と第 2 項は、それぞれ固液界面から結晶に入る熱流束と融液から固液界面に入る熱流束を表している。さらに実際の現象に近い解析を目的とする場合、熱的過冷却の効果を考慮することが可能である[55]。この場合、式(2-22)が熱

収支の式と併せて使用される。ここで、成長速度 V_{cryst} はカイネティクス係数 α_K と過冷却度 ΔT の積として表される。実際の成長解析では、熱輸送および対流計算を通して、指定した成長速度における式(2-21)の熱収支を満たすようにヒーターパワーが手動または自動調整される。自動調整に関しては、PID アルゴリズムが使用される[74]。

$$\rho_{cryst} V_{cryst} \Delta H_f |n_x| = \left(\lambda_{cryst} \frac{\partial T_{cryst}}{\partial n} - \lambda_{melt} \frac{\partial T_{melt}}{\partial n} \right) \quad (2-21)$$

$$V_{cryst} = 1 / \alpha_K \Delta T \quad (2-22)$$

計算された成長速度をもとに、固液界面形状を予測できる。計算では、移動境界法を用いる。結晶、融液、Ar ガスの三重点位置は固定とし、固液界面上の局所的な成長速度 (V_{cryst}) と三重点での成長速度 (V_{cryst_triple}) の差から式(2-23)で相対成長速度 ($V_{cryst_relative}$) を計算する。計算された固液界面上の局所的な相対成長速度に仮想的な微小タイムステップ Δt を乗じることにより、式(2-24)で局所的な界面の移動距離 ΔX を計算する。得られた ΔX を使用して固液界面を移動させる。さらに修正された固液界面形状を用いて、再度、ヒートバランスの計算を行う。定常解析では、 ΔX が変化しなくなるまで上記の計算を続ける。一方、非定常解析では、実際の非定常タイムステップから各時間の瞬間的な移動距離を計算する。

$$V_{cryst_relative} = V_{cryst_triple} - V_{cryst} \quad (2-23)$$

$$\Delta X = V_{cryst_relative} \cdot \Delta t \quad (2-24)$$

図 2.5(a) と (b) は、2 次元軸対称定常解析における修正前と修正後の固液界面形状の計

算例を示す。固液界面形状は引き上げ速度に強く依存することが知られている[75]。図2.6に固液界面形状の引き上げ速度依存性の解析例を示す。引き上げ速度の増加とともに、固液界面形状がより上凸になることが確認できる。これは、引き上げ速度の増大に伴う成長速度の増大によって固液界面で大きな潜熱が発生し、それを外部に逃がすために固液界面がより低温の結晶上部に移動するためである。

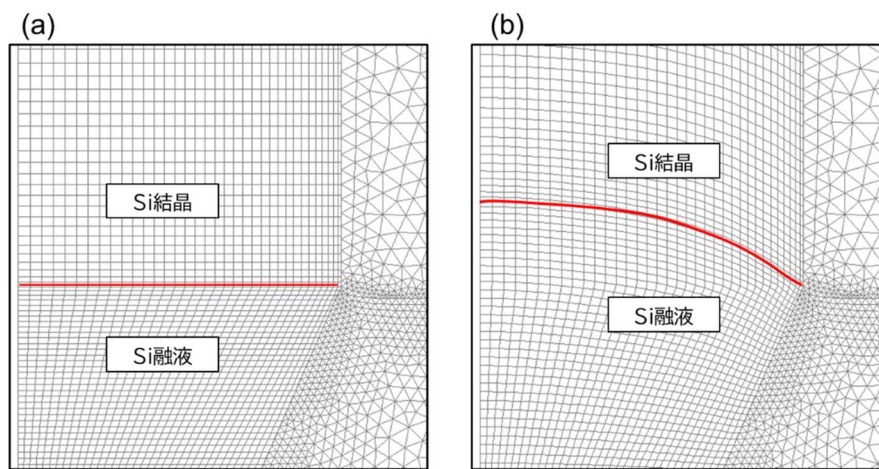


図 2.5 (a) 修正前の固液界面形状（赤線）と(b)計算を通して修正された固液界面形状

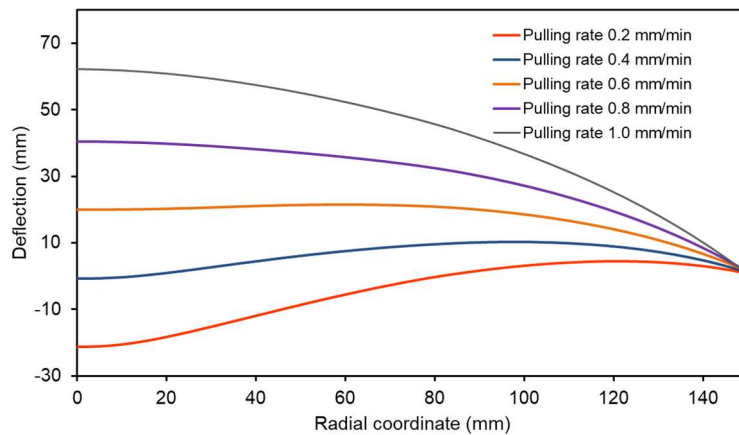


図 2.6 固液界面形状の引き上げ速度依存性の解析例

2.4.2.6 固液界面での不純物の偏析に関する境界条件

偏析による固液界面を通した不純物の結晶への取り込みを考えた場合，固液界面近傍における融液中の不純物濃度分布は図 2.7 のようになる[35]．ここで， C_{cryst} ， C_{melt_0} ，および C_{melt_∞} は，それぞれ固液界面近傍の結晶内と融液内および固液界面から離れたバルク融液内の不純物濃度を表す．このとき， C_{melt_0} と C_{cryst} の関係は平衡偏析係数 k_0 を用いて式(2-25)で表される．通常，Cz 法 Si 単結晶成長に使用されるドーパントの k_0 は 1 以下のため，取り込まれたドーパントの一部は融液内に排出され，図 2.7 に示されるように固液界面近傍の融液内のドーパント濃度は高くなる．この排出される不純物の質量流束は，式(2-26)で表される．

$$C_{cryst} = k_0 C_{melt_0} \quad (2-25)$$

$$F_{inc} = V_{cryst} \rho_{cryst} C_{melt_0} (1 - k_0) \quad (2-26)$$

これらの境界条件を満たすように，融液の熱輸送，対流計算，不純物輸送解析を行うことにより，図 2.8 のように融液内の不純物濃度分布を得ることができる．本計算例では，不純物としてボロン (B) ($k_0 = 0.8$) を考慮しており，排出された B が固液界面直下に蓄積していることが確認できる．

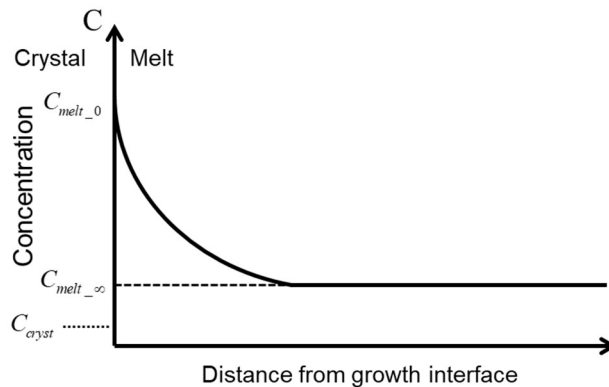


図 2.7 偏析を考慮した場合の固液界面近傍の不純物濃度分布の模式図

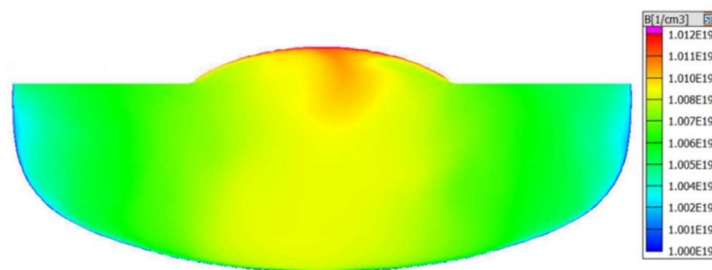


図 2.8 3次元非定常解析で得られたある瞬間の融液内における B 濃度分布

2.5 結晶領域の熱応力解析

2.5.1 支配方程式

成長中の Si 単結晶の熱応力解析では、線形弾性変形の理論を適用する[27]. この理論では、応力と歪み成分の間に線形関係があり、Si 単結晶の変形が可逆的かつ小さいと仮定している. この理論では、無転位 Si 単結晶を仮定しており、塑性変形や降伏は考慮されない. また、外部からの力も考慮していない.

結晶内の各点は変位ベクトル u に沿って可逆的に変位する. 変位が小さい場合、歪みの状態は式(2-27)のように表される. 結晶内の温度が不均一の場合、機械的応力による物体の歪みに加えて、式(2-28)で表される基準温度からの温度差に起因する熱歪みが考慮される. 温度差のある物体における応力と歪みの線形関係は、式(2-29)のようにフッ

クの法則で表される。荷重を受けた結晶において、応力場は結晶内のすべての点で力が均衡するように形成する。外力を考慮しないため、式(2-30)の力の平衡式が成り立つ。

一般的に応力テンソルの9成分は、微小立方体要素の表面に法線方向または接線方向に働く力の成分で表すことができる。法線応力（対角要素）は表面法線方向に作用し、せん断応力は接線方向に作用する。応力テンソルの9成分のうち6成分だけが独立である。Si単結晶は立方晶系であるため、剛性行列の独立成分の数は3個に減少し、この係数は式(2-31)のように表される。さらに、結晶の等方性を仮定できる場合、結晶の弾性特性は式(2-32)のようにヤング率とポアソン比で置き換えられる。式(2-27)、(2-29)および(2-30)を計算することによって、図2.9のようにSi単結晶内の応力分布を得ることができる。

$$\varepsilon_{ik} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \varepsilon_i}{\partial x_k} + \frac{\partial \varepsilon_k}{\partial x_i} \right) \quad (2-27)$$

$$\varepsilon_k^T = \delta \alpha (T - T_0) \quad (2-28)$$

$$\sigma_{ik} = C_{ik} (\varepsilon_k - \varepsilon_k^T) \quad (2-29)$$

$$\frac{\partial \sigma_{ik}}{\partial x_k} = 0 \quad (2-30)$$

$$C_{ik} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{12} & c_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} \end{pmatrix} \quad (2-31)$$

$$c_{14} = \frac{E(1-\nu)}{(1+\nu)(1-2\nu)}; c_{12} = \frac{E\nu}{(1+\nu)(1-2\nu)}; c_{44} = \frac{E}{2(1+\nu)} \quad (2-32)$$

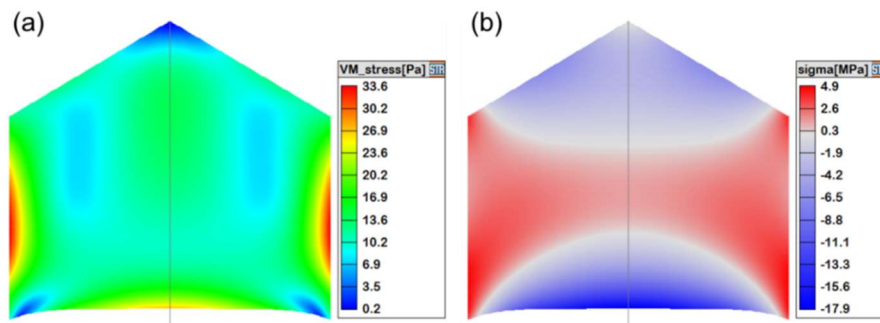


図 2.9 2次元軸対称定常解析で得られた Si 単結晶内の(a)Von Mises 応力と(b)平均化応力分布 (赤コンターは引張応力, 青コンターは圧縮応力を示す.)

2.5.2 境界条件

固液界面および Si 結晶と Ar ガスの境界では, 束縛が無い自由境界とする. また, 2次元軸対称モデルにおける結晶の中心軸に関しては, 半径方向の変位勾配をゼロとする.

2.6 点欠陥輸送解析

2.6.1 支配方程式

Si 結晶内の点欠陥輸送の支配方程式は, 式(2-33)で表される[63, 68]. 点欠陥は, 結晶引き上げに伴う移流と濃度勾配による拡散によって輸送されるとし, 左辺第 2 項および右辺第 1 項は, それぞれ移流項と拡散項を表す. 移流項の流速 V_p は, 引き上げによる結晶内の局所的な移動速度を示す. D_k (添え字 k は, 格子間 Si 原子あるいは空孔を表す) は, 格子間 Si 原子と空孔の拡散係数を示し, 式(2-34)のように温度の依存式として表される. 式(2-33)の右辺第 2 項は, 格子間 Si 原子と空孔の対消滅速度を表している. 通常, 低温領域で点欠陥の凝集に伴う成長欠陥が発生するが, この点欠陥輸送方程式では凝集に伴う点欠陥の消失分は考慮されていない.

$$\frac{\partial C_k}{\partial t} + V_p \cdot \nabla C_k = \nabla \cdot (D_k \nabla C_k) + 4\pi a_r (D_V + D_I) \times \exp\left(\frac{-\Delta G}{k_B T}\right) (C_{Ve} C_{Ie} - C_V C_I) \quad (2-33)$$

$$D_k = D_{k,0} \times \exp\left(\frac{-\Delta G_{Dk}}{k_B T}\right) \quad (2-34)$$

2.6.2 境界条件

Si 結晶内の点欠陥輸送解析では、式(2-35)に示すように、境界条件として固液界面と結晶外周において各点欠陥の濃度を熱平衡濃度とする。

$$C_k = C_{ke} \quad (2-35)$$

式(2-35)の境界条件を満たすように、式(2-33)および(2-34)を計算することによって、図 2.10 のように Si 単結晶内の点欠陥濃度分布を得ることができる。

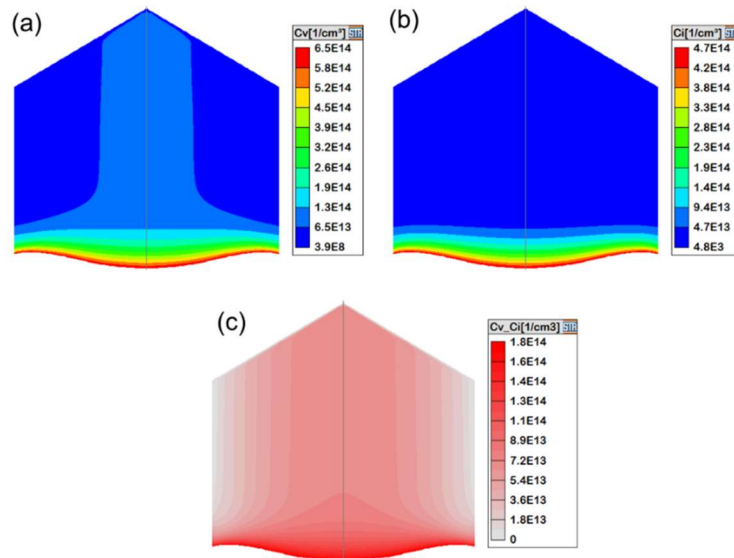


図 2.10 2次元軸対称定常解析で得られた Si 単結晶内の(a)空孔濃度，(b)格子間 Si 原子濃度，(c)空孔と格子間 Si 原子濃度の差の分布

2.7 計算格子

数値解析を実行するには、解析領域を微小空間に分割する必要がある[58]。このような微小空間の集まりを計算格子と呼ぶ。この微小空間に対して、後述する離散化処理によって代数方程式に変換された各種支配方程式を当てはめて解析する。解析精度や収束性が計算格子のサイズに依存することから、解析する問題や必要な精度に応じて計算格子のサイズを決定する必要がある。

計算格子の種類として、2次元軸対称解析では四角形の構造格子や三角形の非構造格子がある。一方、3次元解析では六面体の構造格子や四面体の非構造格子がある。本研究では、使用する解析モデルに応じて以下のように計算格子を作成した。

- ・2次元軸対称定常解析：図 2.11 のように、構造格子と非構造格子のハイブリッドで計算格子を作成した。解析精度が求められる固液界面付近の融液内および結晶内の計算格子は、構造格子を用いて作成した。

- ・3次元非定常解析：図 2.12 のように、すべての領域に対して構造格子で計算格子を作成した。流速や濃度の勾配の大きい融液と坩堝および融液と結晶の境界付近の計算格子について、特に細かく作成した。

- ・2次元軸対称非定常引き上げダイナミクス解析：構造格子と非構造格子のハイブリッドで計算格子を作成した。図 2.13 のように、引き上げに伴う結晶および融液形状の変化に応じて、計算中に計算格子を自動的に変形するようにした。

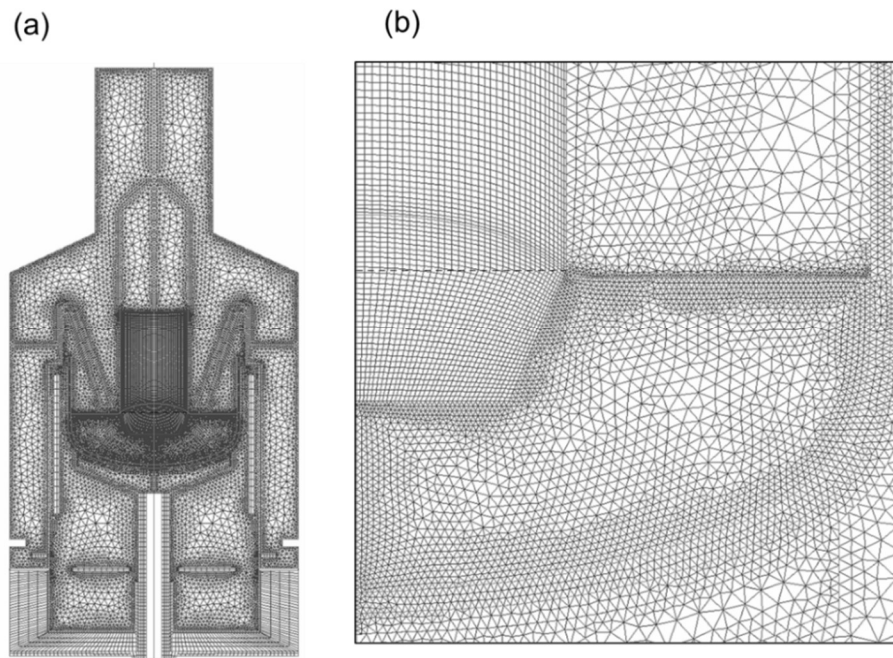


図 2.11 2次元軸対称定常解析の典型的な(a)計算領域全体と(b)固液界面近傍の計算格子

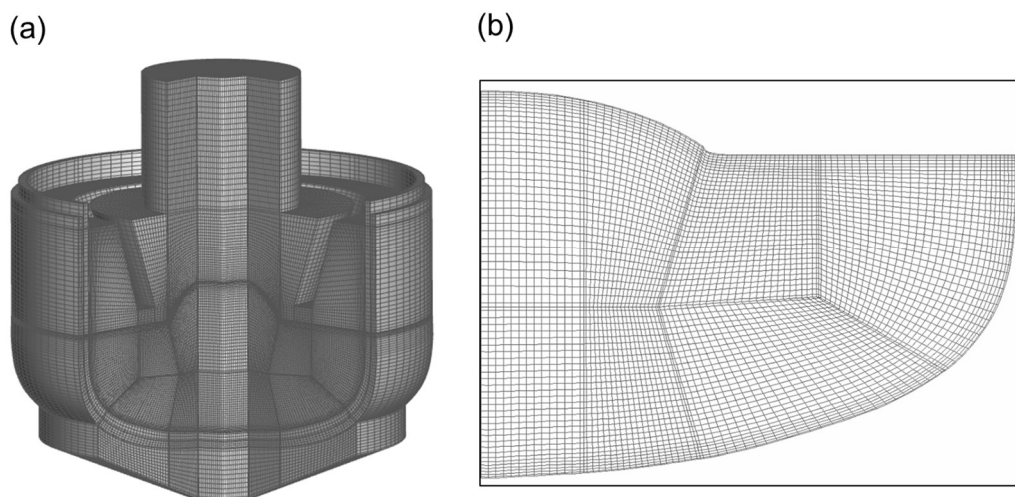


図 2.12 3次元非定常解析の典型的な(a)計算領域全体と(b)融液内断面の計算格子

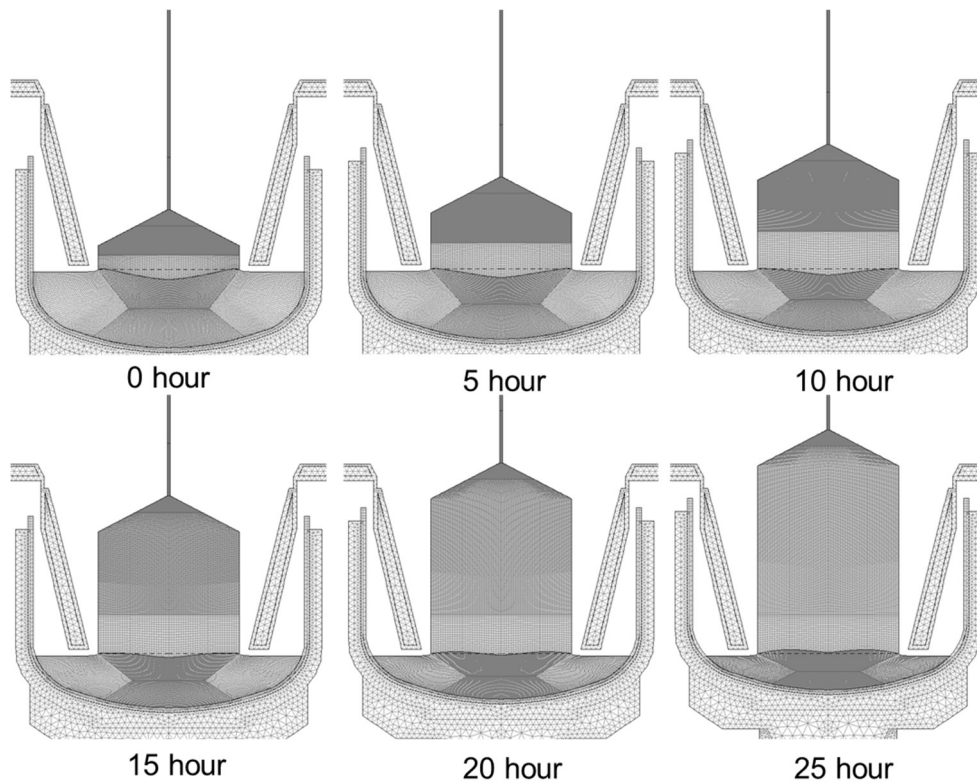


図 2.13 2次元軸対称非定常引き上げダイナミクス解析における典型的な計算格子とその時間変化

2.8 計算手法

数値解析を実行するためには、上述した支配方程式を計算機で解析できるように処理する必要がある。これを離散化といい、具体的には微分方程式で表された支配方程式を代数方程式に変換する処理である。CGSimでは、離散化手法として有限体積法 (Finite Volume Method: FVM) を採用している。有限体積法は、微分方程式の離散化手法の一種である。積分形に変換した基礎方程式を導出し、これを離散化することで代数方程式を得ることができる[58]。構造格子と非構造格子のいずれにも適用可能であり、物理量の保存性が良く、複雑な形状に対しても適用可能である。得られた代数方程式を解析領域

内の各計算格子に当てはめて反復計算を行う。残差が指定の閾値以下に到達した段階で、収束解が得られたと判断する。なお、流体解析における圧力補正の手法として SIMPLEC 法を採用する[56, 58]。

2.9 3次元非定常解析方法

3次元非定常解析には、2D/3D カップリング法を採用した[10, 26]。この方法では、Si 融液、Si 単結晶、石英坩堝、グラファイト坩堝、Ar ガス雰囲気構成される3次元構造を解析領域とする。解析領域の最外周に対する熱境界条件として、2次元軸対称定常解析で得られた伝導伝熱および輻射熱の熱流束を与える。図 2.14 に手法の概念図を示す。Ar ガスと固体部材の境界では、式(2-36)の熱収支が考慮される。左辺第1項と第2項は、境界を挟んで3次元解析領域側の伝導伝熱による熱流束と2次元軸対称定常解析で得られた輻射熱による熱流束をそれぞれ表す。右辺第1項と第2項は、2次元軸対称定常解析で得られた伝導伝熱による熱流束と境界での輻射熱の熱流束をそれぞれ表す。一方、固体部材間の境界では、式(2-37)の熱収支が考慮される。式(2-37)の左辺と右辺は、境界を挟んで3次元解析領域側の伝導伝熱による熱流束と2次元軸対称定常解析で得られた伝導伝熱による熱流束をそれぞれ表す。

$$\left(\lambda \frac{\partial T}{\partial n} \right)_{3D} + Q_{rad}^{in} = \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial n} \right)_{gas} + \sigma_b \epsilon_i T_w^4 \quad (2-36)$$

$$\left(\lambda \frac{\partial T}{\partial n} \right)_{3D} = \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial n} \right)_{solid} \quad (2-37)$$

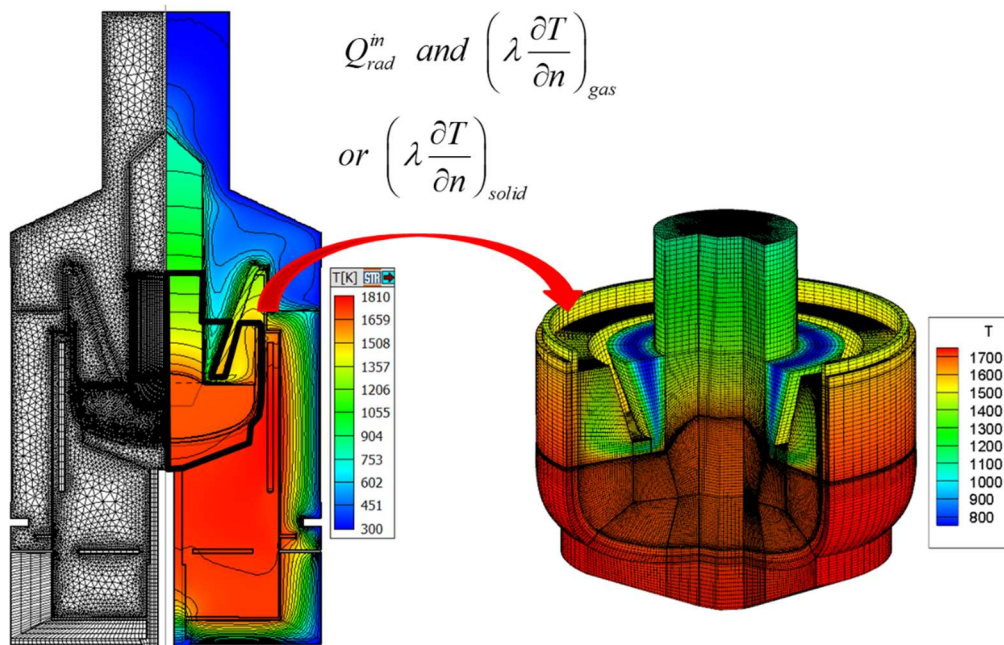


図 2.14 2D/3D カップリング法の概念図

上記の境界条件を与えて、以下の手順で3次元非定常解析を行う。

- 1) 2次元軸対称定常解析で得られた物量分布を3次元構造にマッピングし、初期条件として使用する。
- 2) 融液内の流速や温度分布について、非対称性が見られるまで定常計算を行う。
- 3) 2)の計算結果を初期値として非定常計算を行う。この時、目的の成長速度になるように、最外周の熱流束を調整する。
- 4) 目的とする成長プロセス時間の非定常計算を行い、計算結果を得る。

2.10 Si 融液と Si 単結晶の物性

Cz 法による Si 単結晶成長解析に用いられる一般的な Si 融液および単結晶の基本物性を表 2-1 にまとめる.

表 2-1 Si 融液と Si 単結晶の物性[76]

Si phase	Property	Value
Melt	Melting temperature, T_m , K	1685
	Dynamic viscosity, μ , Pas	8×10^{-4}
	Heat conductivity, λ , W/Km	66.5
	Specific heat, C_p , J/K kg	915
	Density, ρ , kg/m ³	$3194 - 0.3701 \times T$
	Emissivity, ε	0.3
	Electric conductivity, σ , 1/mOhm	1.23×10^6
	The Marangoni parameter, M_g , N/mK	1.0×10^{-4}
Crystal	Heat conductivity, λ , W/Km	$75(T/300)^{-0.32} \exp(-5.3 \times 10^{-4}(T-300))$
	Emissivity, ε	$0.9016 - 0.00026208 \times T$
	Specific heat, C_p , J/K kg	1000
	Density, ρ , kg/m ³	2530
	Electric conductivity, σ , 1/mOhm	1.2×10^4

第3章 不純物と熱応力の効果を考慮した点欠陥挙動の

数値解析

3.1 緒言

第1章でも述べたように、Si単結晶はCz法により工業的に生産され、LSIやパワー半導体であるMOSFETなどの半導体デバイスの基板材料として使用されている。これらの半導体デバイスの性能を向上させるためには、結晶中に取り込まれる点欠陥である空孔と自己格子間Si原子（以降、 V と I と記す）の濃度を精密に制御し、デバイス性能に直接影響する成長欠陥（ボイド、転位クラスター）の形成を抑制することが重要である。近年、Si結晶中に取り込まれたドーパントなどの不純物や熱応力が点欠陥挙動に影響を与えることが、実験や理論的なアプローチを通じて明らかとなった[77]。不純物の効果に関しては、実験を用いた研究により、Si単結晶成長においてP型(B), N型(P, As, Sb)や電気的中性(C, Sn)などの置換型不純物を添加すると、結晶中の V と I の濃度が影響を受けることが報告されている[48-51]。さらに、Cz法で導入される酸素(O)も V と I の濃度に影響を与える。これらの不純物が点欠陥形成に与える影響について、Sueokaらの第一原理計算を用いた系統的な研究によってそのメカニズムが明らかとなっている[52, 53]。彼らの研究報告によると、結晶に取り込まれた不純物周囲における原子レベルの局所的な歪みや電気的狀態の変化が点欠陥の形成に影響する。不純物以外でも、VanhellemontやSueokaらの第一原理計算を用いた研究[47]によって、熱応力が点欠陥の形成に影響することが示されている。彼らの研究によると、固液界面近傍における熱圧縮応力が V の形成を促進させ、逆に、熱引張応力が I の形成をわずかに促進させることがわかった。熱応力は、成長中のSi結晶内温度分布の不均一性に由来するものであり、結晶直径、固液界面形状、成長条件、炉内の温度環境など様々な因子に依存する。将来的に期待される直径400 mm以上の大口径Si単結晶成長において、結晶内にお

る熱応力の増大が点欠陥濃度分布へ強く影響することが考えられる。

これまでに、Cz法によるSi単結晶中の点欠陥挙動に関するいくつかの理論モデルおよび数値解析モデルが提案され、点欠陥濃度分布の制御に利用されている[62, 63]。しかし、これらのモデルには、上記の不純物や熱応力の効果は考慮されていない。今後の半導体デバイスの超微細化や高性能化を考えると、不純物や熱応力の効果を考慮したより精度の高い点欠陥挙動の数値解析モデルが必要になると考えられる。そこで、本研究では、これらの効果を考慮した点欠陥輸送解析モデルを構築し、結晶成長シミュレーションソフトウェアであるCGSimに実装した。さらに、そのソフトウェアを使用して、不純物や熱応力の結晶中の点欠陥濃度分布に与える影響に関する基礎的な検討を行った。本研究で行った検討内容は、以下とおりである。

(1) 不純物の効果を考慮した点欠陥挙動の数値解析

2次元軸対称定常解析を用いて、不純物B, C, P, Sb, SnおよびOのSi結晶内における点欠陥濃度分布に与える影響とそれらの濃度依存性を検討した。また、2次元軸対称非定常引き上げダイナミクス解析を用いて、引き上げ速度を変化させた場合の、これら不純物の点欠陥濃度分布に与える影響を調べた。引き上げ速度は、結晶中の点欠陥挙動を決定する成長パラメータであるため、点欠陥挙動の引き上げ速度依存性について不純物の影響を検討することは重要である。

(2) 熱応力の効果を考慮した点欠陥挙動の数値解析

2次元軸対称定常解析を用いて、熱応力の点欠陥濃度分布に与える影響の引き上げ速度依存性を検討した。引き上げ速度は、熱応力と点欠陥の取り込みの両方を支配する基本的な要因の一つである。したがって、引き上げ速度、熱応力および点欠陥挙動の関係を明らかにすることは、Cz法により成長させたSi単結晶の品質向上にとって重要であ

る。なお、上記でも述べたように、将来的に期待される大口径 Si 結晶では、熱応力の増大によって点欠陥への影響が大きくなると推察されるため、本研究では直径 400 mm の結晶を考慮した。

3.2 数値解析

3.2.1 熱・物質輸送解析

2次元軸対称定常解析には、CGSim ソフトウェアパッケージの Basic module を使用し、Cz 炉全体の熱・物質輸送、熱応力および点欠陥輸送の定常解析を行った。Si 融液対流における乱流解析について、レイノルズ平均ナビエ・ストークス方程式アプローチ (RANS) を使用した。また、乱流モデルには、1 方程式モデルを使用した。解析に用いた Si 融液と Si 単結晶の材料物性は、文献[76]から引用した。Ar ガス密度は理想気体と仮定し、設定された炉内の圧力を用いて計算した。固液界面形状に関しては、計算された成長速度をもとに修正を行った。ここで、成長速度の計算にはステファン問題を適用した。このとき、固液界面の温度は Si の融点固定と仮定し、三重点の成長速度が指定した引き上げ速度になるように、ヒーターパワーが PID アルゴリズムにより調整される。

引き上げ速度の時間プロファイルを考慮した 2次元軸対称非定常引き上げダイナミクス解析には、CGSim ソフトウェアパッケージの Basic module と Cz Dynamics module を使用した。ステファン問題に従って、固液界面形状が各時間ステップで修正される。なお、定常計算と同様に、固液界面の温度は Si の融点固定と仮定し、三重点の成長速度が指定した引き上げ速度になるように、時間ステップごとにヒーターパワーが PID アルゴリズムにより調整される。

3.2.2 熱応力解析

Si 結晶中の熱応力は、熱輸送解析を通して得られた結晶中の温度分布を用いて弾性応力解析により決定される。熱応力の境界条件として、結晶側面、固液界面および結晶ホルダー/結晶界面を自由境界とした。解析に用いた Si 単結晶の応力に関する物性は、文献[78]から引用した。また、各点欠陥種の熱平衡濃度計算では、応力の各テンソル成分を用いて表される平均応力（式(3-1)）が適用される。ここで、添え字 r, z, ϕ は、回転座標系における、半径、垂直、周方向を示す。

$$\sigma_{ave} = (\sigma_{rr} + \sigma_{zz} + \sigma_{\phi\phi}) / 3 \quad (3-1)$$

3.2.3 点欠陥輸送解析

結晶中の点欠陥輸送に関しては、式(3-2)で表される点欠陥輸送方程式を適用した。ここで、拡散係数 D_k は式(3-3)で表される。なお、定常解析の場合は、式(3-2)の左辺第一項の時間項は無視される。

熱平衡状態における V と I の濃度、すなわち熱平衡濃度には、第一原理計算の結果を再現するように構築した不純物濃度と熱応力を変数とする関数を適用した。これらの関数は、式(3-4)と式(3-5)でそれぞれ表され、等方性応力を考慮した V と I の熱平衡濃度を示す。ここで、各種パラメータ a, b, c, d, A, B はフィッティングパラメータを示し、その値は不純物の種類に依存する[79]。さらに、固液界面はほぼ平面応力となるので、等方性応力を考慮した熱平衡濃度（式(3-4)と式(3-5)）に平面応力に関する変換補正係数を乗じた熱平衡濃度式(3-6)と式(3-7)が、固液界面および結晶側面に対して上記の点欠陥輸送方程式の境界条件として適用される[79]。なお、固液界面から離れた結晶中の再結合計算においても、不純物および熱応力の影響を考慮した点欠陥の熱平衡濃度を適用した。

$$\frac{\partial C_k}{\partial t} + V_p \cdot \nabla C_k = \nabla \cdot (D_k \nabla C_k) + 4\pi a_r (D_V + D_I) \times \exp\left(\frac{-\Delta G}{k_B T}\right) (C_{Ve} C_{Ie} - C_V C_I) \quad (3-2)$$

$$D_k = D_{k,0} \times \exp\left(\frac{-\Delta G_{Dk}}{k_B T}\right) \quad (3-3)$$

$$\begin{aligned} C_{V,Isotropic}^{tot} &= C_V^{trap} + C_V^{free} \\ &= (C_D \times d_1 N_V) \exp\left(\frac{s_f^{V,free}}{k_B}\right) \exp\left(-\frac{b_2 \sigma_{ave}^2 + c_2 \sigma_{ave} + d_2}{k_B T}\right) \times A \\ &\quad + (C_{Si} - C_D \times N_V) \exp\left(\frac{s_f^{V,free}}{k_B}\right) \exp\left(-\frac{a_{V,Isotropic} \times \sigma_{ave} + E_f^{V,free}}{k_B T}\right) \end{aligned} \quad (3-4)$$

$$\begin{aligned} C_{I,Isotropic}^{tot} &= C_I^{trap} + C_I^{free} \\ &= (C_D \times d_1 N_I) \exp\left(\frac{s_f^{I,free}}{k_B}\right) \exp\left(-\frac{b_2 \sigma_{ave}^2 + c_2 \sigma_{ave} + d_2}{k_B T}\right) \times B \\ &\quad + (6 \times C_{Si} - C_D \times N_I) \exp\left(\frac{s_f^{I,free}}{k_B}\right) \exp\left(-\frac{a_{I,Isotropic} \times \sigma_{ave} + E_f^{I,free}}{k_B T}\right) \end{aligned} \quad (3-5)$$

$$C_{V,Plane}^{tot} = C_{V,Isotropic}^{tot} \times \exp\left(-\frac{(a_{V,Plane} - a_{V,Isotropic}) \times \sigma_{ave}}{k_B T}\right) \quad (3-6)$$

$$C_{I,Plane}^{tot} = C_{I,Isotropic}^{tot} \times \exp\left(-\frac{(a_{I,Plane} - a_{I,Isotropic}) \times \sigma_{ave}}{k_B T}\right) \quad (3-7)$$

本研究では、不純物の点欠陥挙動に与える影響の解析において、不純物 B, P, Sb, Sn, C および O を考慮した。なお、不純物の輸送解析は行わず、固液界面を含む結晶中において均一な不純物濃度を仮定した。また、不純物は結晶の熱物性や応力物性に影響しないと仮定した。したがって、不純物種やその濃度が、結晶内の温度勾配や熱応力に

影響することはない。

図 3.1(a)と(b)に、上記の式で計算した V と I の熱平衡濃度差 ($C_{ve} - C_{ie}$) の不純物種およびその濃度依存性を示す。なお、図 3-1 (a)と(b)に示す結果においては、温度に Si 融点を使用し、熱応力の効果は無視した。ここで、正の $C_{ve} - C_{ie}$ は V の形成が支配的であり、負の値は I の形成が支配的であることを意味する。図 3.1(a)から、B : $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ と C : $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上の高濃度で、固液界面での I の形成が大きく促進されることが確認できる。C は、成長中に混入する不純物で、その濃度は通常 $1 \times 10^{15} \sim 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 程度であるため、 I の形成への影響は小さいと考えられる。一方、図 3.1(b)から、P, Sb, Sn および O を高濃度に添加した場合は、 V が支配的、つまり固液界面での V の形成が促進されることがわかる。O は、Cz 法による成長中に石英坩堝から融液中に溶解し、固液界面を通して結晶に取り込まれる不純物であり、その一般的な濃度は $1 \times 10^{17} \sim 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ である。図 3.1(b)の結果から、O はその濃度範囲で V の形成をわずかに促進させることがわかる。また、その他の不純物に関しては、P : $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, Sb : $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, Sn : $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上の高濃度添加で、 V の形成が大きく促進されることが確認できる。

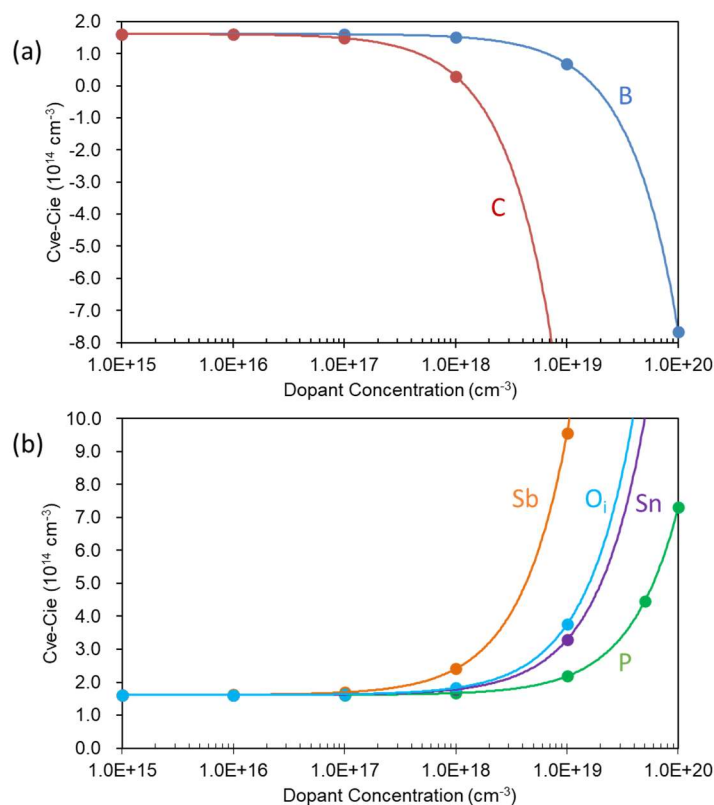


図 3.1 点欠陥熱平衡濃度の不純物種および濃度依存性
(温度：Si 融点，熱応力の効果：考慮せず)

3.3 不純物の効果に関する数値解析

3.3.1 解析条件

本解析に使用した Cz 炉全体の構造[80]と計算格子を図 3.2 に示す. 定常解析に使用した Si 単結晶の結晶全体の高さと同部直径は,それぞれ 364 mm と 400 mm である. 一方, 非定常解析では, 結晶の直胴部直径を 400 mm とし, 結晶高さは引き上げ速度に応じて計算される. 坩堝と結晶の回転速度は, 定常および非定常解析ともに, それぞれ 8 rpm と 13 rpm とし, 逆回転を考慮した. また, 引き上げ速度に関しては, 定常解析では 0.45 mm/min を使用し, 非定常解析では 0 mm/min~0.7 mm/min の範囲の時間プロファイルを使用した. 計算に使用した時間プロファイルについては, 後述する.

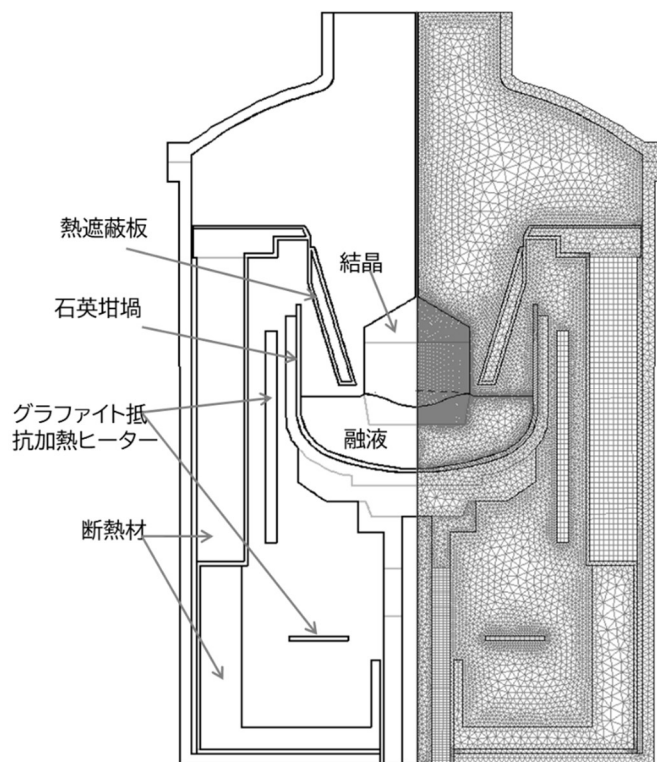


図 3.2 解析に使用した Cz 炉全体の構造 (左) と計算格子 (右)

3.3.2 結果と考察

まず、各不純物が結晶中の点欠陥濃度分布に与える影響を検討するために、2次元軸対称定常計算を用いて、不純物種とそれらの濃度依存性に関する解析を行った。特に、B や P のドーパントは、所望のウェーハ電気抵抗に応じて広い範囲の濃度が使用されるため、低濃度から高濃度までの複数の濃度を考慮した。なお、O は成長プロセス中に常に結晶に混入することから、各種不純物の効果に加えて O の効果も考慮した。また、C も成長中に混入する不純物であるが、前述したように点欠陥形成に与える影響が小さいことから、C の効果は無視した。図 3.3(a), (b) および (c) は、O : $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ を添加し、その他の不純物添加を考慮しない場合の結晶内の V と I の濃度およびその濃度差 (以降 $C_v - C_i$ と記す) 分布を示す。ここで、赤色コンターは正の $C_v - C_i$ 分布を示し、結晶中にお

いて V が支配的であることを意味する。この結果から分かるように、 O 以外の不純物が存在しない場合、本解析条件において、結晶中では V が支配的であることが確認できる。図 3.4 に、 B と C をある濃度で添加した場合の結晶中の $C_v - C_i$ 分布を示す。なお、図中の黒線は、 $C_v - C_i = 0$ の等値線を示す。この等値線は、一般的に $I-V$ バウンダリーと呼ばれ、本論文でもこの呼称を使用する。また、図 3.5 に、図 3.4(a) に記載の矢印位置の $C_v - C_i$ 分布を示す。これらの結果は、 B を添加した場合、添加濃度が増加するとともに $C_v - C_i$ の値が低下する、すなわち取り込まれる I の濃度が増加することを示す。また、 B の添加濃度 $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ で $I-V$ バウンダリーが観測される。さらに、添加濃度が $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ の場合、結晶全体において I が支配的になっていることがわかる。一方、 C を添加した場合は、添加濃度の増加に伴ってわずかに I が増加しているのが確認できる。以上の結果は、 B と C の添加が固液界面での点欠陥形成に影響を与えた結果と考えられる。図 3.1(a) に示すように、 B と C を添加した場合は、正の熱平衡濃度 $C_{ve} - C_{ie}$ が添加濃度の増加に伴って負に変化することがわかる。さらに、高濃度では急激に減少することがわかる。前述したように、これは固液界面において I の形成が促進されることを意味する。このことから、 B と C を添加した場合は、固液界面で取り込まれる I の濃度が増加し、結晶中の I の濃度が増加したと考えられる。特に、 B を $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 添加した場合、 I の形成が大きく促進されることから、結晶全体において I が支配的になったと考えられる。

図 3.6 に、 P , Sb および Sn をある濃度で添加した場合の結晶中の $C_v - C_i$ 分布を示す。また、図 3.7 に、図 3.4(a) に記載の矢印位置の $C_v - C_i$ 分布を示す。これらの結果から、各不純物において、添加濃度が増加するとともに $C_v - C_i$ の値が増加する、すなわち取り込まれる V の濃度が増加することが確認できる。前述の B と C と同様に、これらの不純物の添加による点欠陥濃度分布の変化は、固液界面での点欠陥の形成のこれら不純物種および濃度依存性に起因すると考えられる。図 3.1(b) に示すように、 P , Sb および Sn

を添加した場合は、熱平衡濃度 $C_{ve} - C_{ie}$ が不純物の濃度の増加とともに増加することがわかる。これは固液界面において V の形成が促進されることを意味する。このことから、P, Sb, および Sn を添加した場合は、固液界面で取り込まれる V の濃度が増加し、結晶中の V の濃度が増加したと考えられる。特に、P を $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以上添加した場合、結晶全体において V の濃度が顕著に高いことがわかる。これは、P の高濃度添加によって、固液界面での V の形成が大きく促進されたためである。

次に、O の点欠陥濃度分布に与える影響に関して検討を行った。図 3.8(a)と(b)に、B 濃度を $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ に固定して、O 濃度を変化させた場合の $C_v - C_i$ 分布を示す。また、図 3.8(c)に、図 3.4(a)に記載の矢印位置の、 $C_v - C_i$ 分布の分布を示す。これらの結果から、O 濃度の増加とともに $C_v - C_i$ の値が増加する、すなわち取り込まれる V の濃度が増加することが確認できる。これは、図 3.1(b)に示したように、O の添加により固液界面における V の形成が促進されたためである。

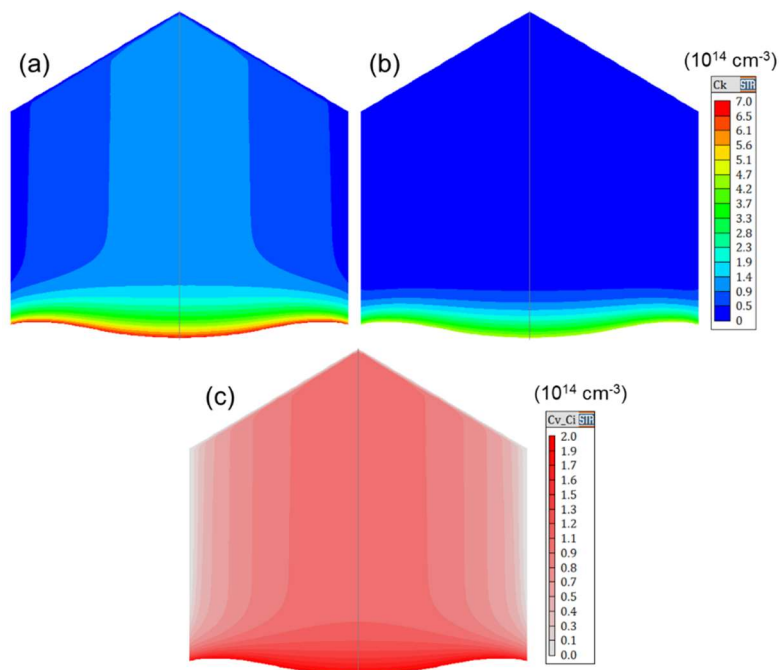


図 3.3 O : $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ を添加した場合の結晶中の(a) V , (b) I , (c) $C_v - C_i$ の濃度分布

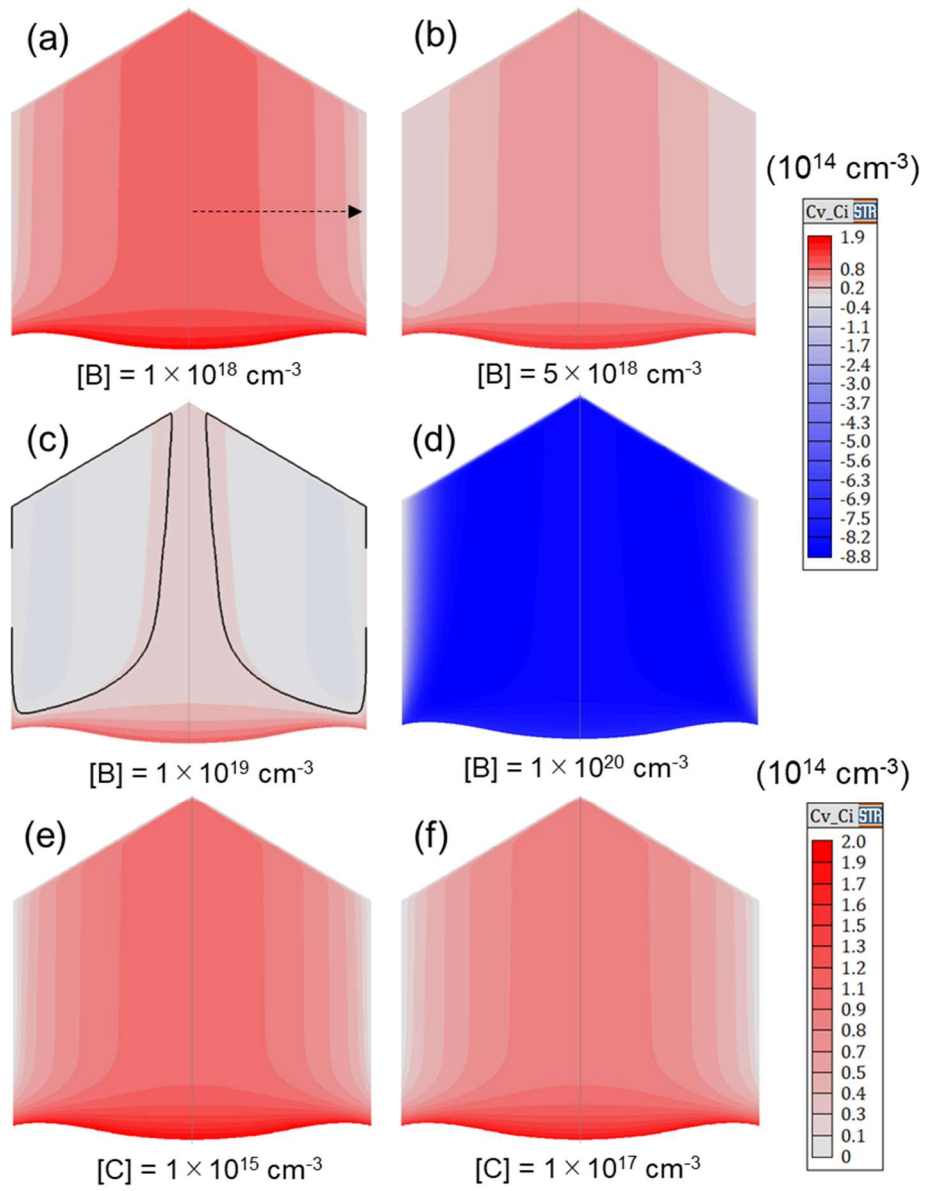


図 3.4 (a)-(d)B, (e)-(f)C の異なる濃度を考慮した場合の C_v - C_i 濃度分布

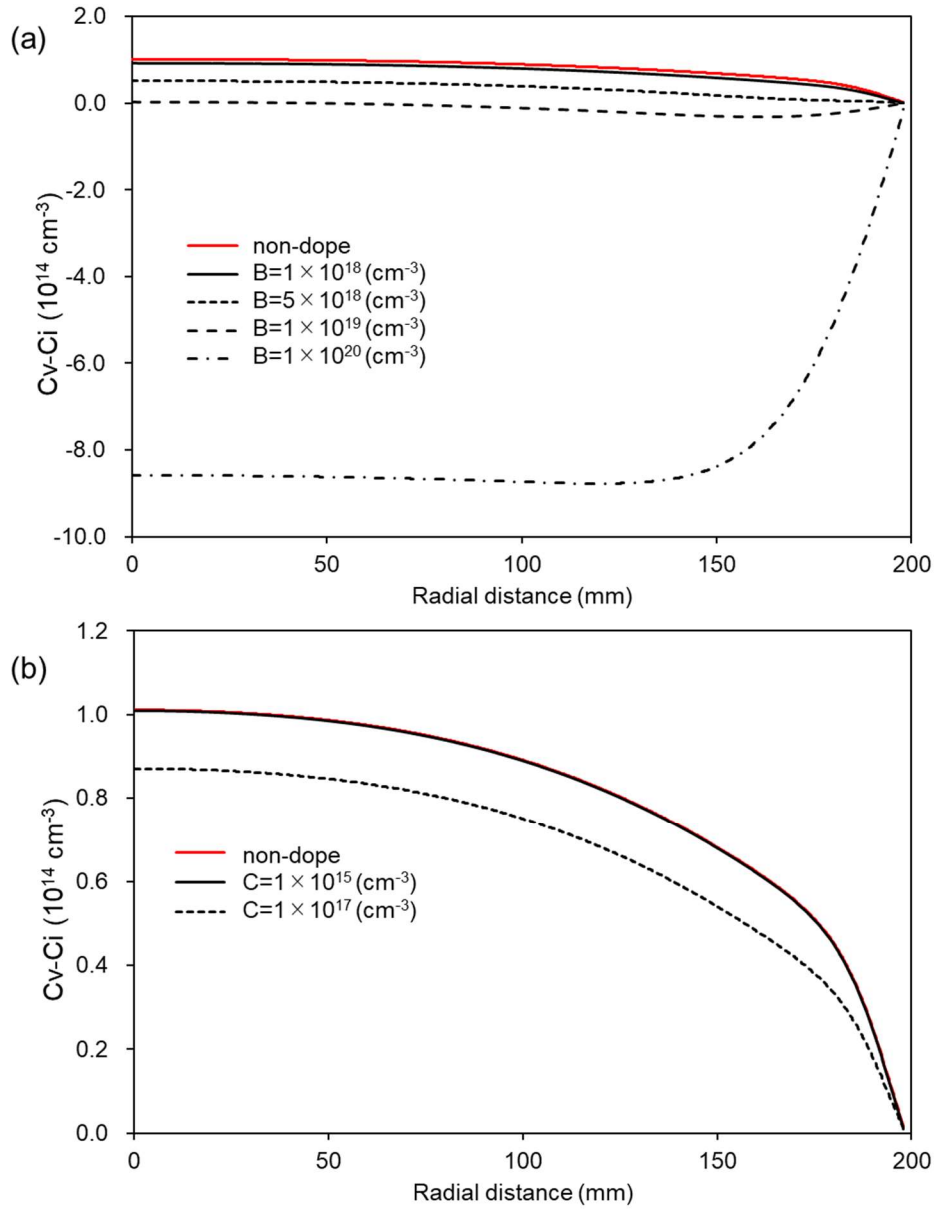


図 3.5 (a)B, (b)C の異なる濃度を考慮した場合の結晶中半径方向の中心から端位置までの $C_v - C_i$ 濃度分布

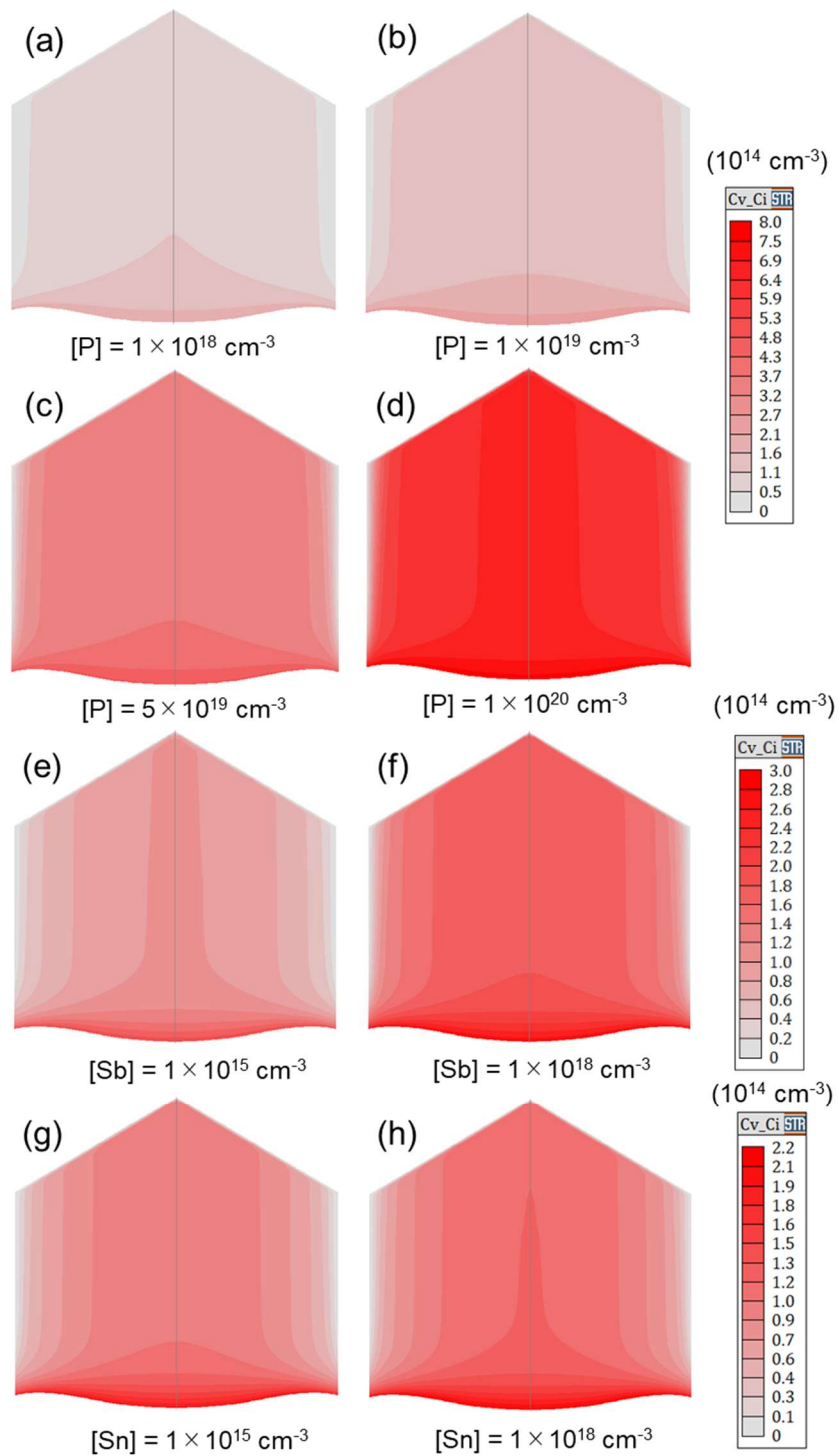


図 3.6 (a)-(d)P, (e)-(f)Sb, (g)-(h)Sn の異なる濃度を考慮した場合の $C_v - C_i$ 濃度分布

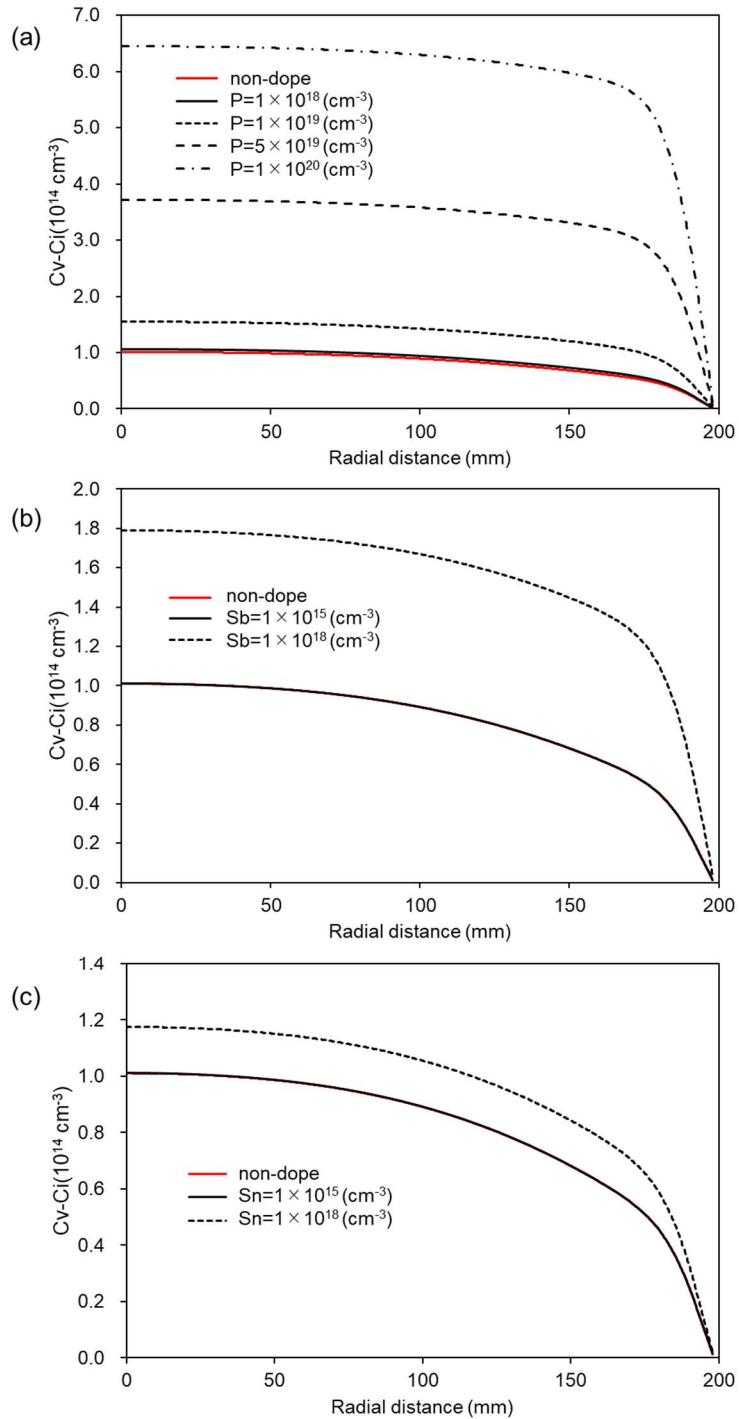


図 3.7(a)P, (b)Sb, (c)Sn の異なる濃度を考慮した場合の結晶中半径方向の中心から端位置までの $C_v - C_i$ 濃度分布

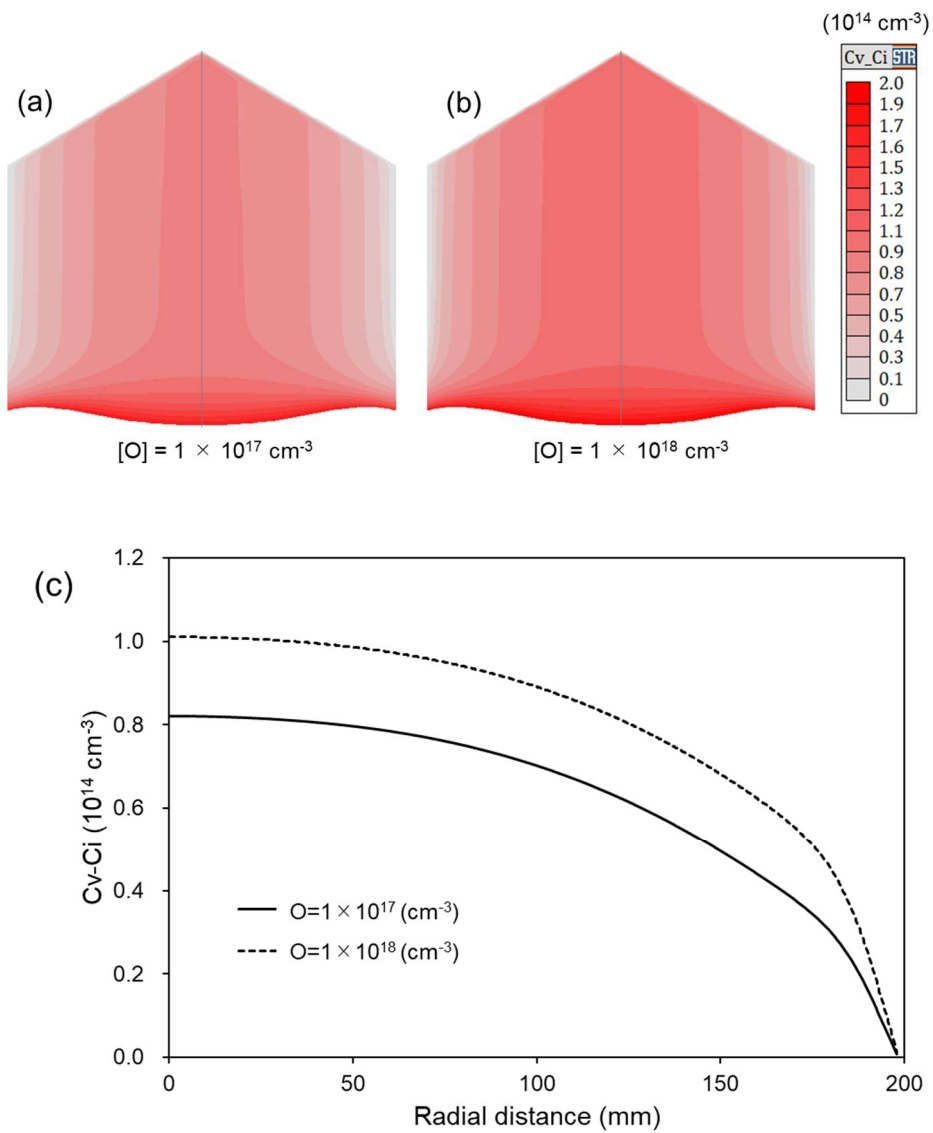


図 3.8 (a), (b)異なる O 濃度を考慮した場合の $C_v - C_i$ 濃度分布, (b) 結晶中半径方向の中心から端位置までの $C_v - C_i$ 濃度分布 (B 濃度を $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ で固定)

最後に、引き上げ速度の変化は点欠陥濃度分布に影響を与えるが、この影響に対する不純物の効果を検討するために、2次元軸対称非定常引き上げダイナミクス解析を使用して解析を行った。図 3.9 に、本解析で考慮した引き上げ速度の時間プロファイルと実際に計算されたプロファイルを示す。両者にわずかな差異が見られるものの、ほぼ指定したプロファイルに近い引き上げ速度となった。

図 3.10 に、O 濃度を $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ で固定した条件のもと、それ以外の不純物を添加しない場合の解析で得られた各引き上げ位置での $C_v - C_i$ 分布とその位置での引き上げ速度を示す。これらの結果から、引き上げ速度の変化に応じて点欠陥の分布が変化することがわかる。特に、引き上げ速度の低下に伴い、結晶中に $I-V$ バウンダリーが出現し、それが結晶中心に向かって移動することが確認できる。この現象は、第 1 章でも述べたように、結晶の引き上げに伴う点欠陥輸送とその再結合によって説明できる。引き上げ速度の低下によって点欠陥の移流速度が低下することから、拡散係数の低い V の輸送速度が I のそれに比べて小さくなり、再結合により V が消滅することによって結晶に取り込まれる V の濃度が低下する。また、この効果は、特に温度勾配が大きい三重点付近において顕著であり、結晶側面付近で I が支配的になりやすい。再度、引き上げ速度が増加すると、Si 結晶中で V が増加することになる。

このような引き上げ速度の変化が点欠陥挙動に与える影響において、定常計算と同様に B, C, P, Sb, Sn の各不純物について検討を行った。図 3.11 に、B と C をある濃度で添加した場合の結晶中の $C_v - C_i$ 分布を示す。なお、B に関しては濃度の影響を確認するために、低濃度と高濃度の二種類について検討を行った。これらの結果から、低濃度の B と C を添加した場合は、 $C_v - C_i$ 分布の変化は、O のみを添加した場合と同程度であることが確認できる。一方、高濃度に B を添加した場合は、 I が支配的な領域が大きくなり、引き上げ速度が低下するにしたがって、急激にその領域が拡大することが確認できる。これは、高濃度の B の添加によって固液界面での I の形成が大きく促進されたため

である。

P, Sb および Sn をある濃度で添加した場合の結晶中の $C_v - C_i$ 分布を図 3.12 に示す。これらの結果から, P を高濃度に添加した場合は I が支配的な領域が存在せず, 高濃度の V が存在することが確認できる。また, Sb を高濃度に添加した場合は, I が支配的な領域は存在するものの, 無添加の場合よりもその領域が小さいことが確認できる。これは, Sb の高濃度添加によって, 固液界面での V の形成が大きく促進されたためである。Sn を添加した場合は, $C_v - C_i$ 分布の変化は, 無添加の場合と同程度であることが確認できる。これは, この添加濃度では, 固液界面での V の形成が促進されないためである。

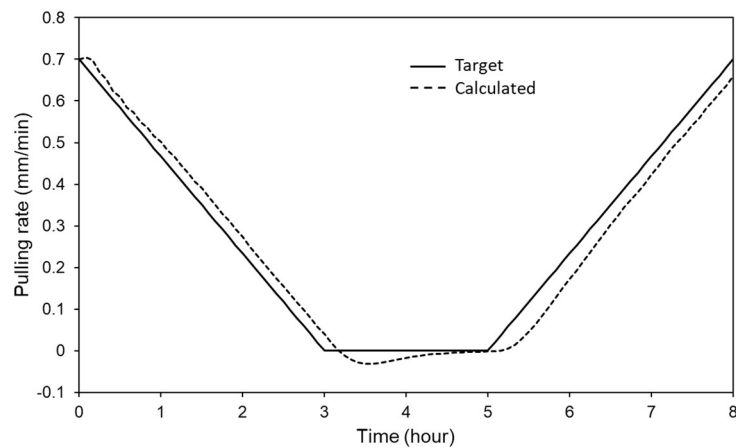


図 3.9 計算に考慮した引き上げ速度の時間プロファイル (実線) と計算で得られた引き上げ速度の時間プロファイル (破線)

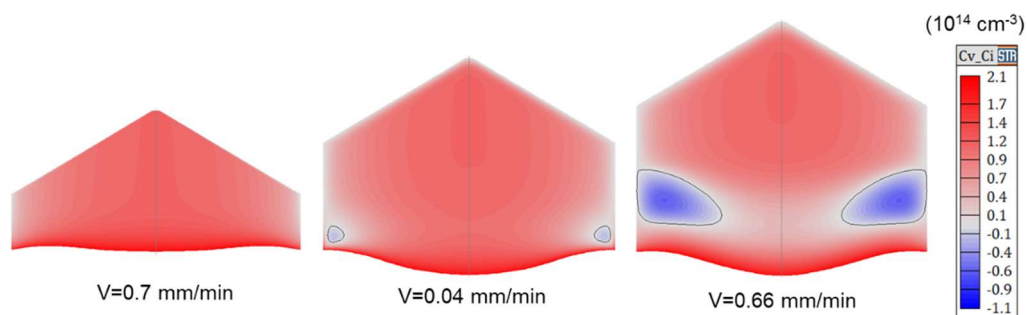


図 3.10 O: $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ のみ添加した場合の各引き上げ位置における引き上げ速度と $C_v - C_i$ 濃度分布

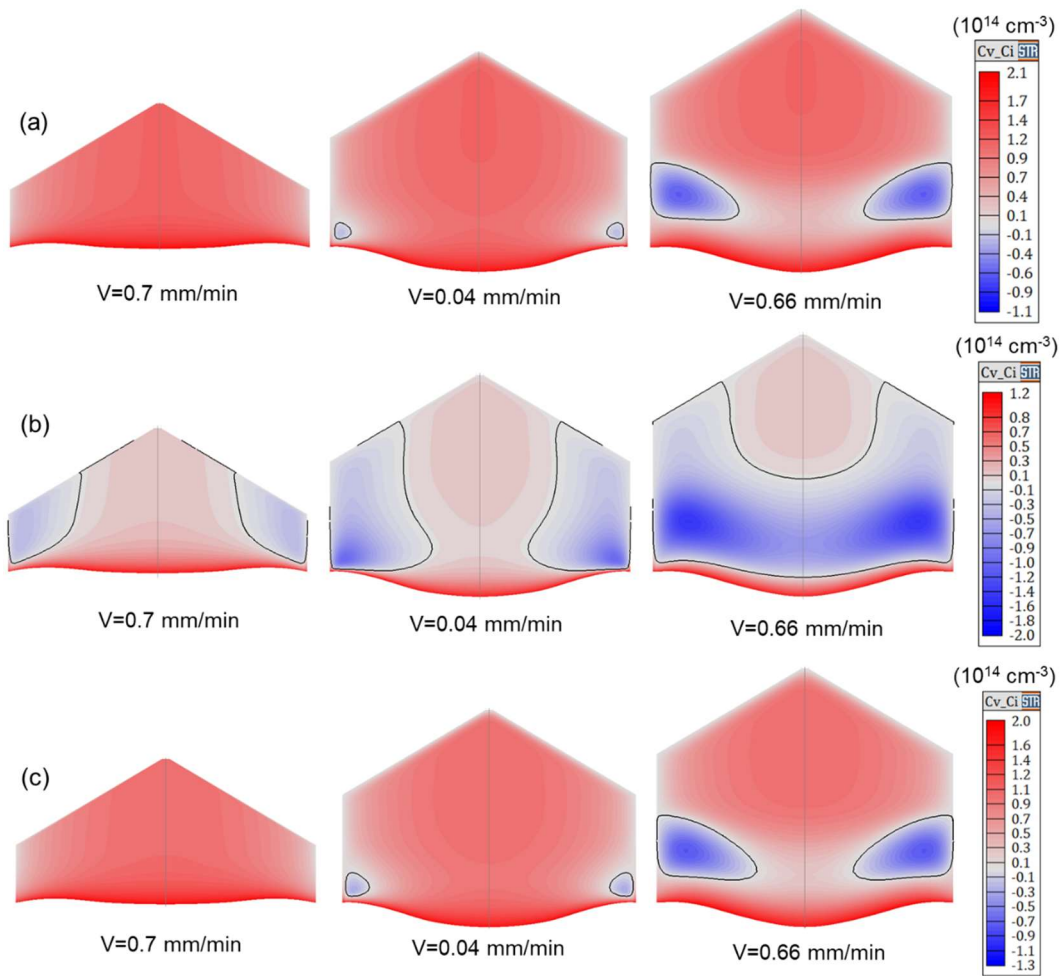


図 3.11 (a) $B: 1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, (b) $B: 1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, (c) $C: 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ を添加した場合の各引き上げ位置における引き上げ速度と $C_v - C_i$ 濃度分布 (O濃度を $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ で固定)

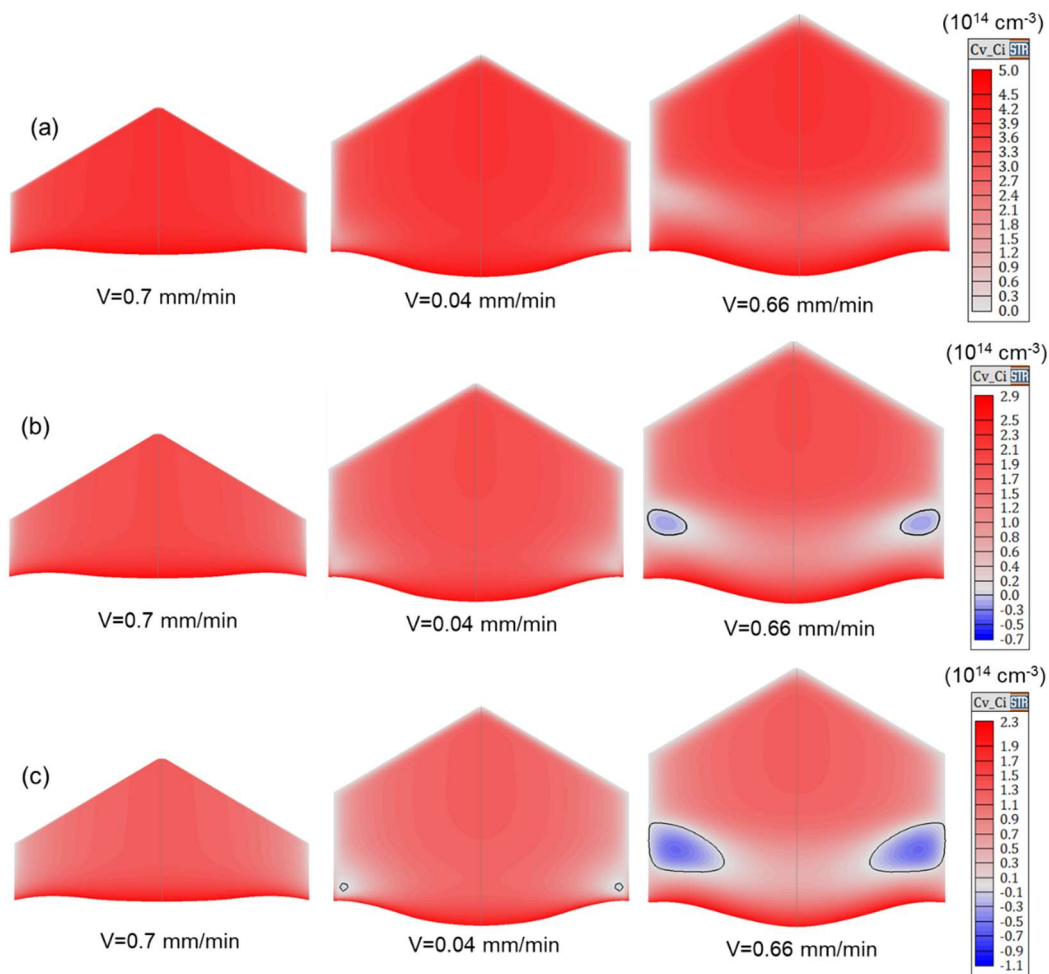


図 3.12 (a)P: $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, (b)Sb: $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, (c)Sn: $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ を添加した場合の各引き上げ位置における引き上げ速度と $C_v - C_i$ 濃度分布 (O 濃度を $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ で固定)

第 1 章でも述べたように、Cz 法による Si 単結晶成長では、点欠陥挙動は引き上げ速度 (V_p) と固液界面近傍結晶内の温度勾配 (G_n) の比である V_p/G_n で決まる。しかしながら、本研究によって、 V_p と G_n がそれぞれ一定の場合でも、支配的な点欠陥が不純物の種類や濃度に依存することが明らかとなった。これらの結果は、不純物種や濃度に応じた V_p/G_n と点欠陥挙動の関係を再構築する必要があることを示している。

3.4 熱応力の効果に関する数値解析

3.4.1 解析条件

定常解析に使用した Cz 炉全体の構造と計算格子は、図 3.2 と同じものを使用した。本解析に使用した Si 単結晶の結晶全体の高さと同部直径は、それぞれ 364 mm と 400 mm である。坩堝と結晶の回転速度は、それぞれ 8 rpm と 13 rpm とし、逆回転を考慮した。引き上げ速度は、0 mm/min～1.0 mm/min の範囲を考慮した。

3.4.2 結果と考察

図 3.13 に、本解析で得られた各引き上げ速度における結晶中の $C_v - C_i$ 分布をそれぞれ示す。これらの結果から、引き上げ速度 0.2 mm/min では、 V と I の支配的な領域が結晶中に存在していることがわかる。ここで、図中の黒線は、 $C_v - C_i = 0$ の等値線を示す。また、引き上げ速度の増加に伴い、 $C_v - C_i$ の値が正の領域、すなわち V の支配的な領域が結晶全域で確認できる。このような引き上げ速度依存性は、過去の研究からも報告されている[77]。さらに本研究では、熱応力が点欠陥分布の引き上げ速度依存性に与える影響を調査するために、応力効果を考慮した場合としない場合の解析を行い、得られた $C_v - C_i$ の分布を比較した。引き上げ速度が 0.2 mm/min と 0.8 mm/min の場合における半径方向の $C_v - C_i$ 分布を図 3.14 に示す。なお、プロットは図中矢印の位置で取得した。この結果から、応力効果を考慮した場合の $C_v - C_i$ 分布は、応力効果を考慮しない場合よりも全領域で高くなることがわかる。引き上げ速度 0.2 mm/min の場合において、その差は 150 mm 位置で最大となり、約 $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ であることが確認される。一方、引き上げ速度が 0.8 mm/min の場合は、結晶中央で最大となり、約 $4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ であることがわかった。以上の結果から、引き上げ速度が大きいほど、結晶中央部において熱応力の点欠陥濃度分布に与える影響が大きいことが確認できた。

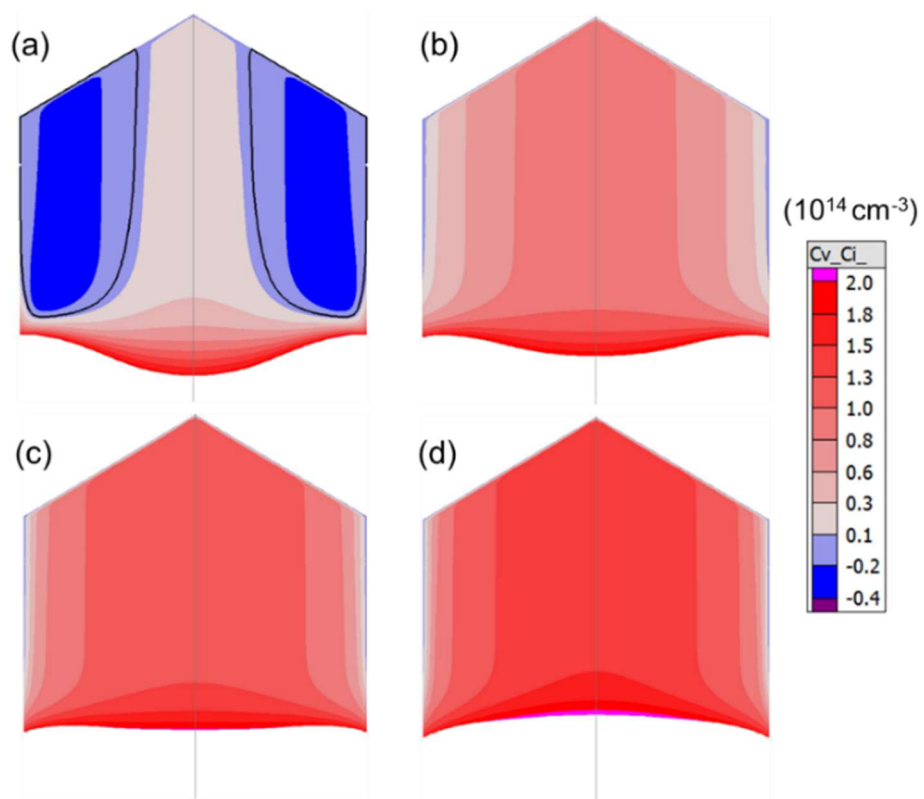


図 3.13 引き上げ速度(a)0.2, (b)0.4, (c)0.6, (d)0.8 mm/min での結晶中の $C_v - C_i$ 分布
 (黒色の等高線は, $C_v - C_i = 0$ を示す)

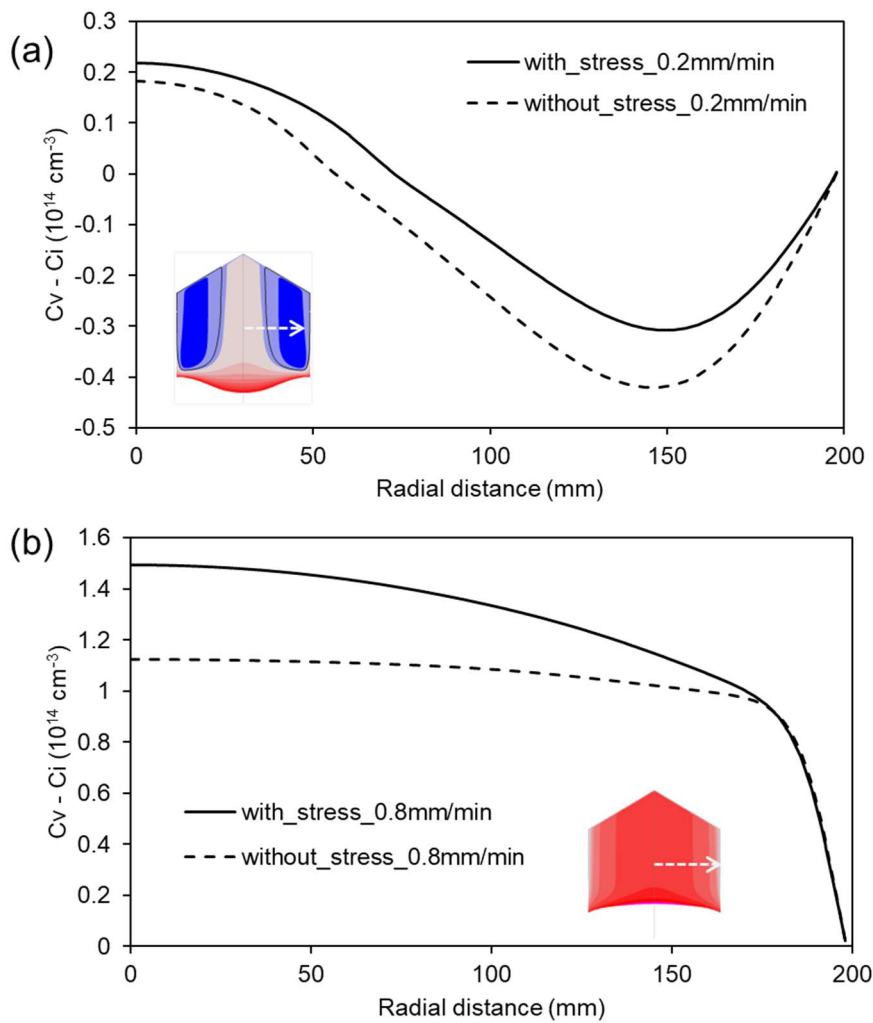


図 3.14 引き上げ速度(a)0.2 mm/min と(b)0.8 mm/min での結晶中心から端位置までの半径方向の $C_v - C_i$ 分布

引き上げ速度の熱応力と点欠陥濃度分布に与える影響をより詳細に調査するために、解析において熱応力の効果を考慮した場合としない場合の $C_v - C_i$ の差（本論文では $\Delta(C_v - C_i) = (C_v - C_i)_{\text{with_stress}} - (C_v - C_i)_{\text{without_stress}}$ と記す）の分析を行った。図 3.15 に、本解析で得られた $\Delta(C_v - C_i)$ の引き上げ速度依存性を示す。ここで、赤のコンターカラーは正

の値を示し、固液界面から熱応力の効果により過剰に V が供給されたことを意味する。これらの結果から、固液界面における $\Delta(C_v - C_i)$ の最大値の位置は、引き上げ速度の増加とともに側面領域から中心領域へとシフトすることがわかる。なお、引き上げ速度 0.2 mm/min の場合（図 3.15(a)）において、結晶中の $\Delta(C_v - C_i)$ が固液界面の最大値の位置から固液界面に対して垂直方向に分布することが確認できる。これは、固液界面に垂直方向に点欠陥が拡散で輸送された結果と考えられる。

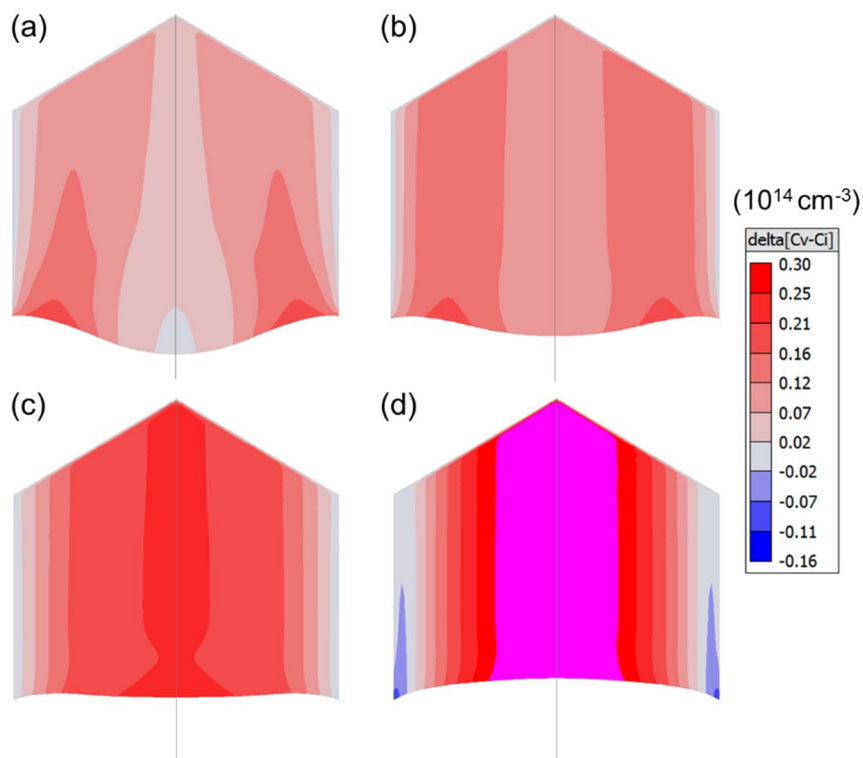


図 3.15 引き上げ速度が(a)0.2, (b)0.4, (c)0.6, (d)0.8 mm/min の場合における結晶中の $\Delta(C_v - C_i)$ 分布

熱応力効果による過剰な V 形成の引き上げ速度の影響をより詳細に調べるために、固液界面における熱応力と $\Delta(C_v - C_i)$ の引き上げ速度依存性を分析した。図 3.16 に、各

引き上げ速度における結晶中の平均熱応力 σ_{ave} 分布を示す。ここで、赤のコンターカラーは正の値を示し、これは引張応力の状態を意味する。一方、青のコンターカラーは負の値を示し、これは圧縮応力の状態を意味する。これらの結果から、固液界面付近で圧縮応力の状態が確認できる。また、引き上げ速度の増加に伴い固液界面形状は下凸から上凸に変化し、固液界面付近の最大圧縮応力は、側面から中心付近へとシフトし、その最大値が増加することがわかる。これらの結果をもとに、固液界面近傍の熱応力の引き上げ速度の依存性に関して考察する。2.4.2.5 目で述べたように、固液界面形状は引き上げ速度に依存する。引き上げ速度が大きいほど、固液界面は上凸形状へと変化する。これらの固液界面形状の変化に応じて、固液界面付近の温度勾配および熱応力が変化すると考えられる。固液界面が下凸形状の場合、固液界面は高温の融液側に向かい温度勾配が小さくなり、圧縮応力が小さくなる。一方、固液界面が上凸形状の場合、固液界面は低温の結晶内部に向かい温度勾配が大きくなり、高い圧縮応力が形成される。

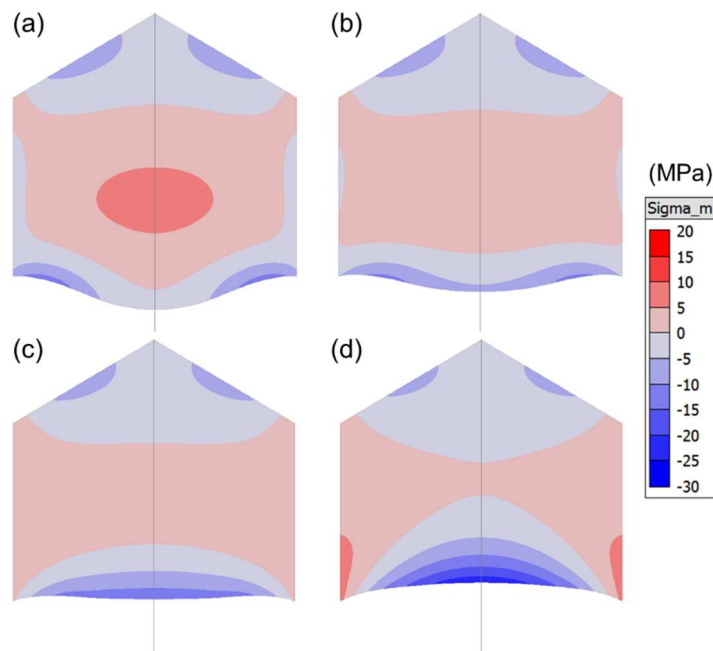


図 3.16 引き上げ速度(a)0.2, (b)0.4, (c)0.6, (d)0.8 mm/min での結晶中の平均熱応力分布

図 3.17(a)と(b)に、固液界面近傍における中心と側面付近の熱応力と $\Delta(C_v - C_i)$ に対して引き上げ速度を横軸にプロットしたものを示す。図 3.17(a)の結果から、中央の圧縮応力が引き上げ速度の増加とともに急激に増加していることが確認できる。一方、側面付近では、圧縮応力から引張応力へと変化することが確認できる。また、図 3.17(b)から、中央付近では引き上げ速度の増加に伴って $\Delta(C_v - C_i)$ が増加することがわかる。引き上げ速度の増加にともなって、固液界面中央の形状がより上凸になることにより、圧縮応力の増大とそれに伴う V の形成が促進されたためと考えられる。一方、結晶側面付近では、引き上げ速度の増大に伴い引張応力の増大と $\Delta(C_v - C_i)$ の減少が見られる。これは、引張応力が I の形成をわずかに促進した結果と考えられる。しかし、これらの値は非常に小さく、結晶中の点欠陥濃度分布にはあまり寄与しないと考えられる。

本研究によって、結晶内の点欠陥濃度分布が固液界面近傍の熱応力に依存することが明らかとなった。これらの結果は、前述の不純物同様に、結晶中の熱応力に応じた V_p/G_n と点欠陥挙動の関係を再構築する必要があることを示している。

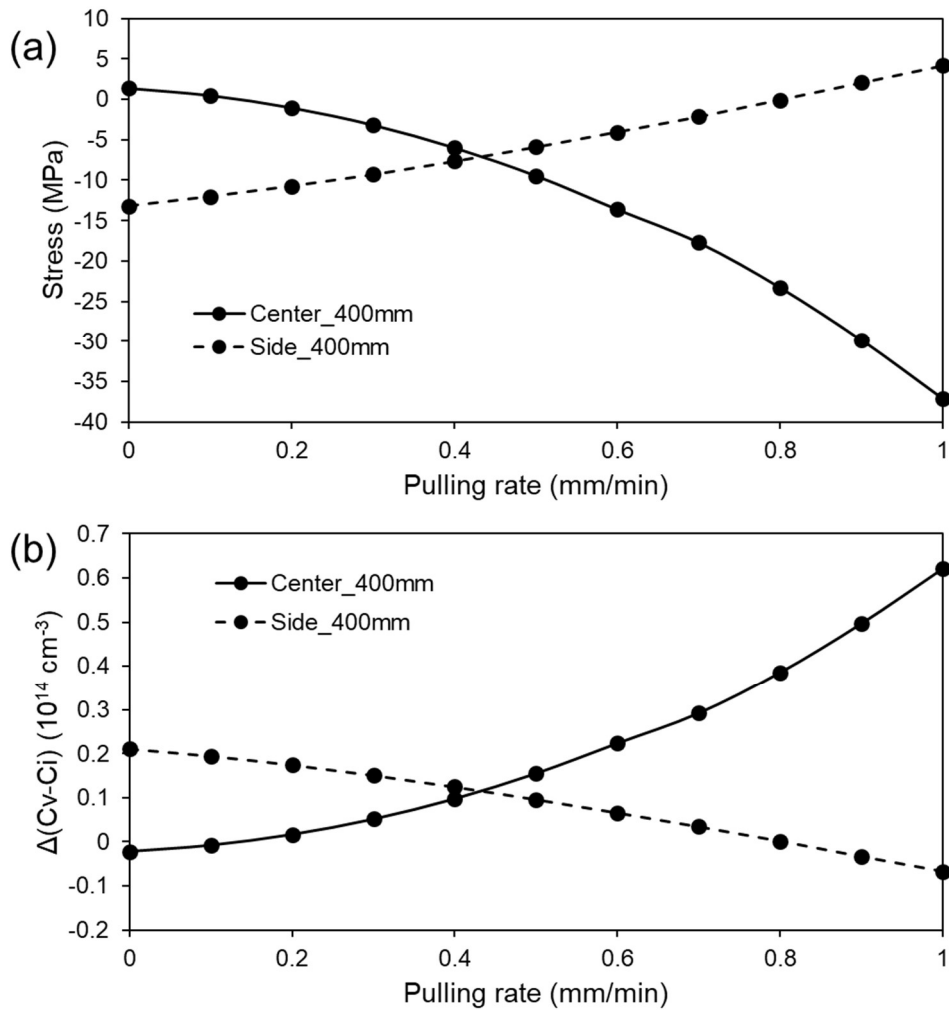


図 3.17 固液界面近傍における中心と側面付近の(a)熱応力と(b) $\Delta(C_v - C_i)$ の引き上げ速度依存性

3.5 今後の研究課題

本研究では、Cz法によるSi単結晶成長における代表的な不純物やドーパントに関して、それらが点欠陥挙動に与える影響を検討した。点欠陥制御を目的として添加する元素として他に水素(H)と窒素(N)の報告[81]があるが、HとNが点欠陥濃度と成長欠陥に与える影響のメカニズムについて、詳細は未解明である。従って、これらの定量的な解析および数値解析への適用が今後の重要課題である。

また、結晶中の不純物が Si 単結晶の応力に関する物性に影響を与えることが報告されている[82]. このことから、不純物の添加が熱応力の変化を介して点欠陥挙動に影響を与えることが考えられる. より精度の高い点欠陥挙動の数値解析を実現するうえで、これらの影響について知見を得る研究も今後の課題である.

3.6 結言

本研究では、Cz 法による Si 単結晶成長中における不純物と熱応力の効果を考慮した点欠陥挙動の数値解析モデルの構築を行った. さらにこの数値解析を通じて、不純物種やそれらの濃度および熱応力が結晶内の点欠陥濃度分布に与える影響に関する研究を行った.

B と C を添加した場合は、固液界面での I の形成が促進され、点欠陥 V と I の濃度差 $C_v - C_i$ が小さくなることがわかった. 特に、高濃度の B を添加した場合は、結晶内における I の支配的な領域が拡大することが確認できた. 一方、P, Sb および Sn を添加した場合は、固液界面での V の形成が促進され、 $C_v - C_i$ が大きくなることがわかった. 特に、高濃度の P を添加した場合は、結晶内における V の濃度を顕著に増加させることが確認できた. さらに、熱応力の点欠陥濃度分布に与える影響の引き上げ速度依存性に関する検討も行った. 解析の結果、引き上げ速度が大きいほど、固液界面中央での圧縮応力が大きくなり、結晶内における V の濃度が過剰に増加することが明らかとなった.

以上の結果から、不純物や熱応力を考慮した成長中の Si 結晶内部の点欠陥挙動を解析することは、将来の低抵抗基板用 Si 結晶や大口径 Si 結晶の品質を向上させるために必要不可欠であると結論した.

第 4 章 Cz 法 Si 単結晶成長中の過渡現象が点欠陥挙動に 与える影響に関する数値解析

4.1 緒言

第 3 章では、Cz 法による Si 単結晶成長におけるドーパントなどの不純物や熱応力が Si 結晶中の点欠陥挙動に与える影響に関して、2 次元軸対称定常解析を用いた基礎検討を行った。具体的には、不純物の影響に関して、固液界面を含む結晶内の不純物濃度分布を均一と仮定し、その点欠陥挙動への影響を検討した。また、熱応力の影響に関して、擬定常状態を仮定し、ある引き上げ位置における結晶形状を固定した条件下で定常解析を行った。

しかしながら、実際の結晶成長過程は過渡的な現象であり、不純物や熱応力が点欠陥挙動に与える影響は、結晶の引き上げに伴う固液界面を含む結晶形状の変化とともに時間的に変化する。すなわち、固液界面での偏析と結晶引き上げに伴う融液体積の変化により、融液中および結晶に取り込まれる不純物の濃度は時間的に変化する。また、結晶長や固液界面形状の変化に伴い、結晶中の温度分布とその温度分布不均一性に起因する熱応力も時間的に変化する。したがって、不純物濃度や熱応力に影響を受ける点欠陥挙動も時間変化すると推察される。

さらに、成長中の過渡的な現象として、Si 単結晶の直径変化に伴う結晶形状の時間変化が挙げられる。実際の Cz 法による Si 単結晶成長では、結晶直径は精密に制御されているものの、直径のわずかな時間変化が観測される。このことから、直径の時間変化が点欠陥挙動に与える影響に関しても検討する必要がある。例えば、近年の数値解析を用いた研究により、結晶直径の変動が結晶側面に高い熱応力を引き起こし、転位形成を通じて結晶側面付近の Si 単結晶の品質を劣化させる可能性が報告されている[83, 84]。このような研究報告を踏まえると、結晶直径の時間変化は、温度分布や熱応力分布の時間

変化を通じて、結晶中の点欠陥挙動にも影響を与える可能性がある。

以上のことから、Cz法によるSi単結晶成長中の点欠陥挙動を精度よく解析するためには、成長中の不純物濃度、熱応力、固液界面形状を含む結晶形状などの時間変化を考慮した非定常数値解析が必要と考えられる。

本研究では、まず直径400 mmのSi単結晶に対して、2次元軸対称非定常引き上げダイナミクス解析を用いて、成長中におけるSi単結晶内の不純物濃度と熱応力の時間変化が点欠陥濃度分布に与える影響について解析を行い、それらの影響に関して考察を行った。このとき、結晶直径は一定（側面形状は平ら）として解析を行った。解析で考慮した直径400 mmのSi単結晶は、次世代の大口径Si単結晶として期待されており、その点欠陥挙動の時間変化を研究することは将来の産業において重要である。なお、本解析では、不純物としてBを考慮した。Bは工業的に使用される典型的なドーパントであり、その点欠陥挙動に与える影響を研究することも工業的に重要である。

次に、結晶直径の時間変化が点欠陥濃度分布に与える影響に関して、同じく2次元軸対称非定常引き上げダイナミクス解析を用いて検討を行った。本解析では、平均直径300 mmの結晶に対して、直径の時間変化を考慮した。現在、産業的に主流の300 mm直径のSi単結晶成長においても直径制御は重要な課題であり、それゆえ平均直径300 mmの結晶における直径の時間変化が点欠陥挙動に与える影響を研究することは工業的に重要と考える。

4.2 数値解析

4.2.1 熱・物質輸送解析

2次元軸対称非定常引き上げダイナミクス解析には、CGSimソフトウェアパッケージのBasic moduleとCz Dynamics moduleを使用し、結晶の引き上げを考慮したCz炉全体の熱・物質輸送、熱応力および点欠陥輸送の非定常解析を行った。Si融液対流におけ

る乱流解析について、レイノルズ平均ナビエ・ストークス方程式アプローチ (RANS) を使用した。また、乱流モデルには、1 方程式モデルを使用した。解析に用いた Si 融液と Si 単結晶の材料物性は、文献[76]から引用した。なお、結晶形状変化に伴うガス領域の自動再メッシュ作成ができないという同ソフトウェアの制限により、Si 結晶の周囲のガス対流は考慮しなかった。

非定常解析では、ステファン問題に従って、固液界面形状が各時間ステップで修正される。また、Si 単結晶形状は、各時間ステップにおける引き上げ速度に応じて時間的に変化する。さらに、融液形状は、結晶と融液の質量バランスを保つように変化する。このとき、三重点の成長速度が指定した速度になるように、ヒーターパワーが PID アルゴリズムにより調整される。

Si 融液中に溶解した B の濃度分布に関する解析には、不純物輸送方程式を適用した。不純物輸送解析の境界条件として、融液自由表面上の B の質量流束をゼロと仮定した。これは、融液自由表面上での B の蒸発を無視することを意味する。Cz 法による Si 単結晶成長プロセスでは、B はほとんど蒸発しないことが知られている。このことから、本境界条件は妥当と考えられる。また、B は融液および結晶の物性に影響を与えないと仮定する。

融液中における B 濃度は、偏析および結晶引き上げに伴う融液の体積変化による濃縮によって時間変化する。さらに、B は偏析によって成長中の Si 単結晶に取り込まれると仮定し、固液界面を介した結晶と融液間の B の質量収支を式(4-1)および(4-2)より計算した。偏析係数に関しては、B ($k_0=0.8$) の一般的な値を使用した。

$$C_{cryst} = k_0 C_{melt_0} \quad (4-1)$$

$$F_{inc} = V_{cryst} \rho_{cryst} C_{melt_0} (1 - k_0) \quad (4-2)$$

4.2.2 熱応力解析

結晶中の熱応力は、熱輸送解析により得られた結晶中の温度分布を用いて弾性応力解析により決定される。熱応力の境界条件として、結晶側面、固液界面および結晶ホルダー/結晶界面を自由境界とした。解析に用いた Si 単結晶の応力に関する物性は、文献[78]から引用した。また、点欠陥の熱平衡濃度計算では、応力の各テンソル成分を用いて表される平均応力（式(4-3)）が用いられる。ここで、添え字 r , z , ϕ は、回転座標系における、半径、垂直、周方向を示す。

$$\sigma_{ave} = (\sigma_{rr} + \sigma_{zz} + \sigma_{\phi\phi}) / 3 \quad (4-3)$$

4.2.3 点欠陥輸送解析

熱平衡状態における空孔と格子間 Si 原子（以降、 V と I と記す）の濃度は、熱応力と Si 結晶中に取り込まれた B 濃度を変数とする関数として決定される。計算された結晶中の熱応力と結晶に取り込まれた B 濃度は、点欠陥の熱平衡濃度を決定するために利用される。熱平衡濃度の詳細に関しては、3.2.3 項を参照されたい。この熱平衡濃度は、固液界面および結晶側面での点欠陥輸送解析の境界条件として適用される。非定常解析における結晶中の点欠陥輸送の支配方程式は式(4-4)で表される。ここで、拡散係数 D_k は式(4-5)で表される。

$$\frac{\partial C_k}{\partial t} + V_p \cdot \nabla C_k = \nabla \cdot (D_k \nabla C_k) + 4\pi a_r (D_V + D_I) \times \exp\left(\frac{-\Delta G}{k_B T}\right) (C_{Ve} C_{Ie} - C_V C_I) \quad (4-4)$$

$$D_k = D_{k,0} \times \exp\left(\frac{-\Delta G_{Dk}}{k_B T}\right) \quad (4-5)$$

4.3 熱応力および B 濃度の時間変化が点欠陥挙動に与える影響

4.3.1 解析条件

図 4.1 に、2 次元軸対称非定常引き上げダイナミクス解析に使用した Cz 炉全体の構造と計算格子を示す。ここで、Si 単結晶は、最終的な引き上げ後の形状を示す。なお、本解析では、引き上げられた結晶形状を事前に作成し、計算された引き上げ速度を基にその形状が引き上げられる。また、本解析では、肩部 (Shoulder) 工程から直胴部 (Cylindrical body) 工程を経て尾部 (Tail) 工程までの引き上げ過程を考慮した。Cz 炉の形状および基本的な成長プロセス条件は文献[80]から引用した。

解析に使用した Si 単結晶の直胴部の直径と結晶全体の高さは、それぞれ 400 mm と 1320 mm である。坩堝と結晶の回転速度は、全成長工程でそれぞれ 8 rpm と 13 rpm とし、逆回転を考慮した。三重点での成長速度は、全成長工程で 0.6 mm/min とした。引き上げ速度は、各工程の結晶の形状と上記の成長速度をもとに自動的に計算される。また、結晶の引き上げ中は、融液自由表面と熱遮蔽板底の距離が保たれるように、坩堝の高さが自動的に調整される。

本解析では、B 濃度の点欠陥濃度分布への影響を検討するために、結晶中の初期 B 濃度として、約 $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ と $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ を考慮した。このとき、融液中の初期 B 濃度は、結晶中の初期濃度が上記の濃度になるように偏析係数から決定した。これらの融液中の初期 B 濃度は、それぞれ $1.4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ と $1.25 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ である。

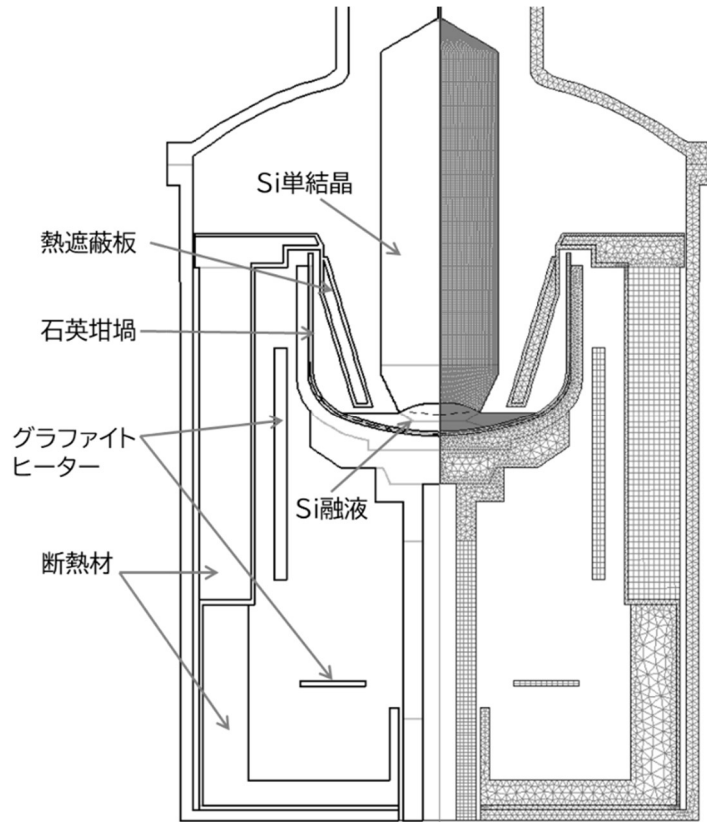


図 4.1 解析に使用した Cz 炉全体の構造 (左) と計算格子 (右)

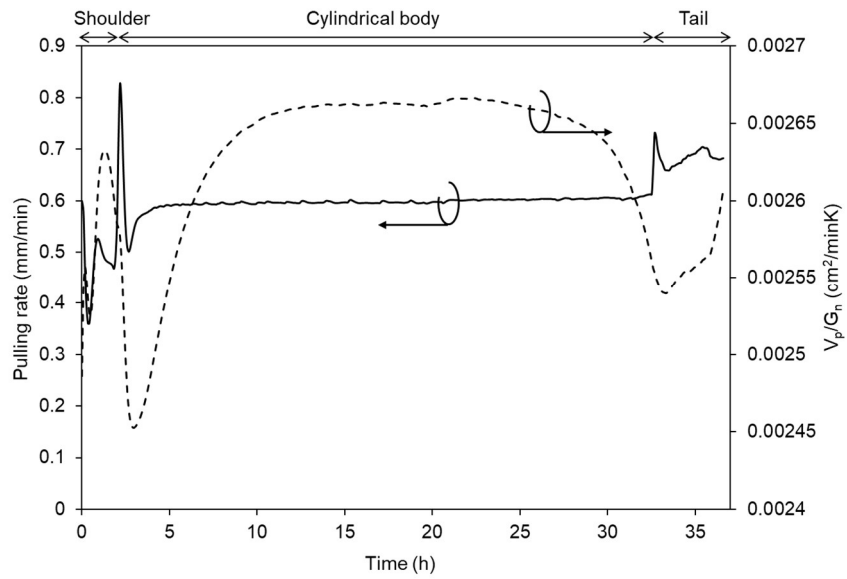


図 4.2 引き上げ速度と V_p/G_n の時間変化

4.3.2 結果と考察

解析により得られた成長過程における引き上げ速度と V_p/G_n の時間変化を図 4.2 に示す。ここで、 V_p と G_n は、引き上げ速度と固液界面の中心における成長方向の温度勾配をそれぞれ示す。前述のとおり、 V_p/G_n は成長中における結晶中の点欠陥挙動を理解する上で重要なパラメータであり、 V_p/G_n が大きいほど、固液界面から結晶中への V の取り込みが促進される。なお、 B は熱輸送に影響を与えないことから、全ての B 濃度において、同じ V_p/G_n の時間変化が点欠陥輸送解析で考慮される。

まず、 B の初期添加濃度を変えた場合の、結晶に取り込まれた B の濃度分布が点欠陥濃度分布に与える影響に関して述べる。例として、図 4.3 に、融液中の初期 B 濃度が $1.4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ の場合の 5 時間ごとの結晶中の V と I の濃度差（以降、 $C_v - C_i$ と記す）を示す。図中の黒線は、 $C_v - C_i = 0$ の等値線を示す。また、赤色のコンター領域は、正の $C_v - C_i$ 領域すなわち V が支配的であることを意味する。一方、青色コンターは、負の $C_v - C_i$ 領域すなわち I が支配的であることを意味する。図 4.2 および図 4.3 の結果から、 V_p/G_n の低い 0~5 時間の肩部から直胴部の上部では I が支配的であり、それ以降の直胴部から尾部では結晶内に V が支配的な領域が形成されることが確認できる。

融液中への B の初期添加濃度を変化させた場合の、引き上げられた Si 単結晶中の $C_v - C_i$ 分布を図 4.4 に示す。なお、全ての場合で点欠陥形成に対する熱応力の効果を考慮している。これらの結果から、 B の添加濃度が増加するにつれて $C_v - C_i$ が減少し、結晶全域で I が支配的になることが確認できる。このような $C_v - C_i$ の B 濃度依存性およびメカニズムに関しては、前章を参照されたい。図 4.5 に、図 4.4 に示した結果における結晶中心位置における引き上げ方向の $C_v - C_i$ 分布を示す。 $C_v - C_i$ は、 B の初期添加濃度の増加とともに減少することわかる。また、 $C_v - C_i$ は、すべてのケースにおいて、肩部から直胴部と直胴から尾部で増加することがわかる。これらの挙動は、 B の添加濃度の影響とは無関係に、図 4.2 に示した V_p/G_n の時間変化で説明できる。一般的に、 V_p/G_n が

増加すると、 V の結晶への取り込みが促進される。したがって、 V_p/G_n が増加する上記の各工程では、 $C_v - C_i$ の増加すなわち V の増加がみられる。

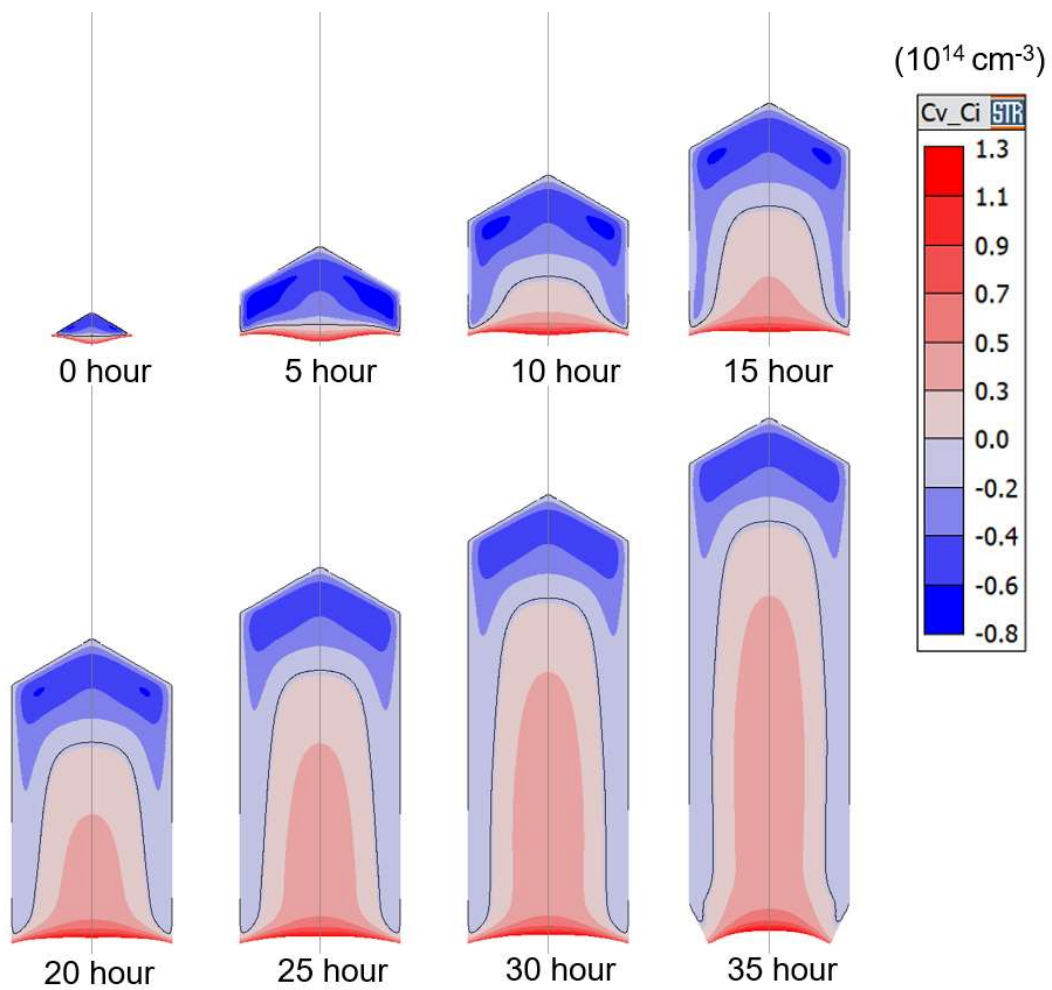


図 4.3 5 時間ごとの結晶中の $C_v - C_i$ 分布

(初期 B 添加濃度 $1.4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$)

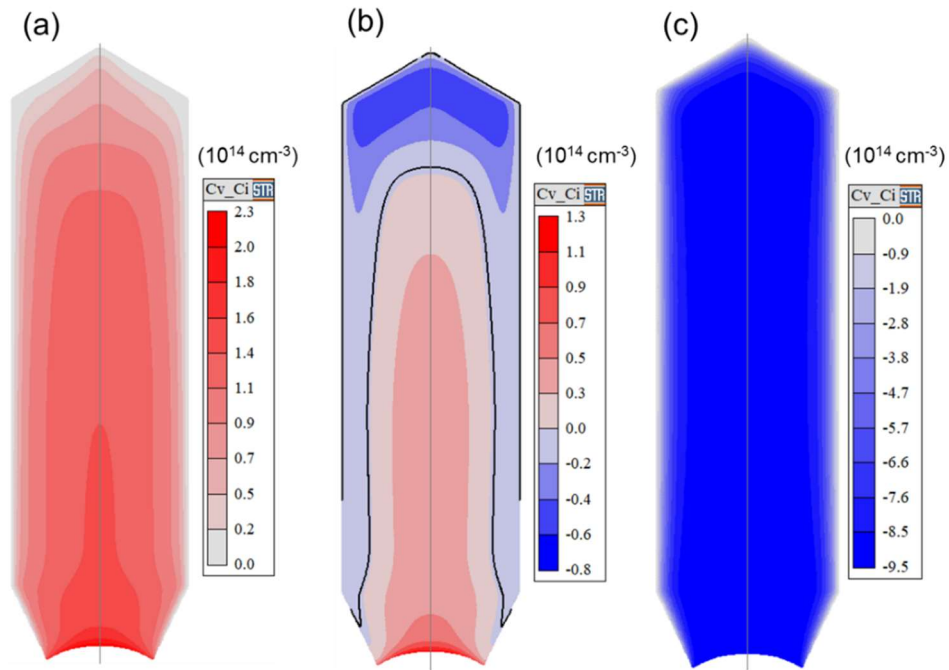


図 4.4 (a)B 添加無し, (b)初期 B 添加濃度 $1.4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, (c) $1.25 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ の場合における引き上げられた結晶中の $C_v - C_i$ 分布

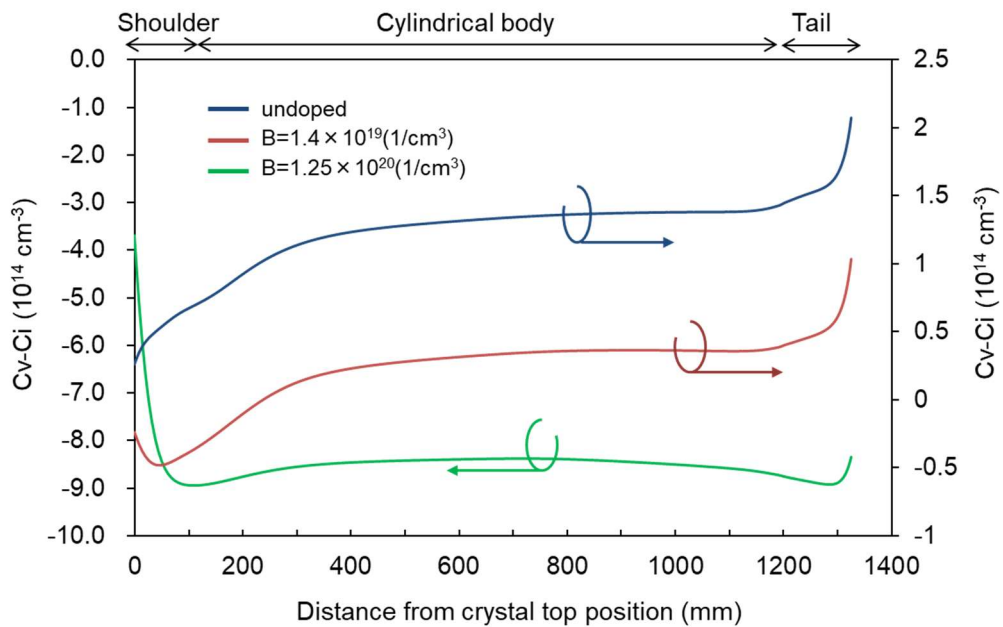


図 4.5 (a)B 添加無し, (b)初期 B 添加濃度 $1.4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, (c) $1.25 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ の場合における引き上げられた結晶中心軸上の $C_v - C_i$ 分布

次に、B 濃度の不均一分布が点欠陥分布に与える影響に関して調べた。通常、B の平衡偏析係数は 1 より小さい ($k_0=0.8$) ため、引き上げられた結晶内の成長方向に不均一な B の濃度分布が形成され、取り込まれる点欠陥の濃度分布に影響することが考えられる。そこで、偏析を考慮した場合（成長した結晶内に不均一な B の濃度分布が形成される場合）と偏析を考慮しない場合（結晶内の B 濃度は初期濃度で均一となる場合）の各々において、成長した結晶中の $C_v - C_i$ 分布を比較した。図 4.6(a) に初期 B 添加濃度 $1.4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ の場合における結晶中の B の濃度分布を、図 4.6(b)と(c) に初期 B 添加濃度 $1.4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ と $1.25 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ の場合における結晶中心軸上の B 濃度の分布を示す。図 4.6(b)と(c)から、両初期濃度ともに結晶の肩部から尾部にわたって B 濃度が増加することがわかる。

図 4.7(a)と(b)に、初期 B 添加濃度 $1.4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ と $1.25 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 場合について、B の偏析を考慮した場合としない場合における結晶中の $C_v - C_i$ の分布を示す。両初期濃度ともに、B の偏析を考慮した場合の $C_v - C_i$ 分布は、偏析を考慮しない場合よりも低く、特に B の取り込みが増加する直胴部と尾部で低くなることが確認できる。これらの結果から、結晶中への B の取り込みが増加するとともに、固液界面での I の形成が促進され、 $C_v - C_i$ が減少したと考えられる。特に、初期 B 添加濃度 $1.25 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 場合の方が、 $C_v - C_i$ の減少幅が大きい。前章で示した熱平衡濃度 $C_{ve} - C_{ie}$ と B 濃度の依存性から、B 濃度の上昇に伴って急激に $C_{ve} - C_{ie}$ が減少する、すなわち I の形成が促進されることがわかる。このことから、初期 B 添加濃度 $1.25 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 場合の方が、偏析による濃度増加に対して I の形成が顕著に増加し、 $C_v - C_i$ が大きく減少したと考えられる。

以上の結果から、Cz 法による Si 単結晶成長中におけるドーパント B の取り込みの過渡的な変化が、点欠陥濃度分布に影響することが明らかとなった。このことから、より精度の高い点欠陥濃度分布の予測には、不純物の偏析効果を考慮した非定常解析が重要と考える。

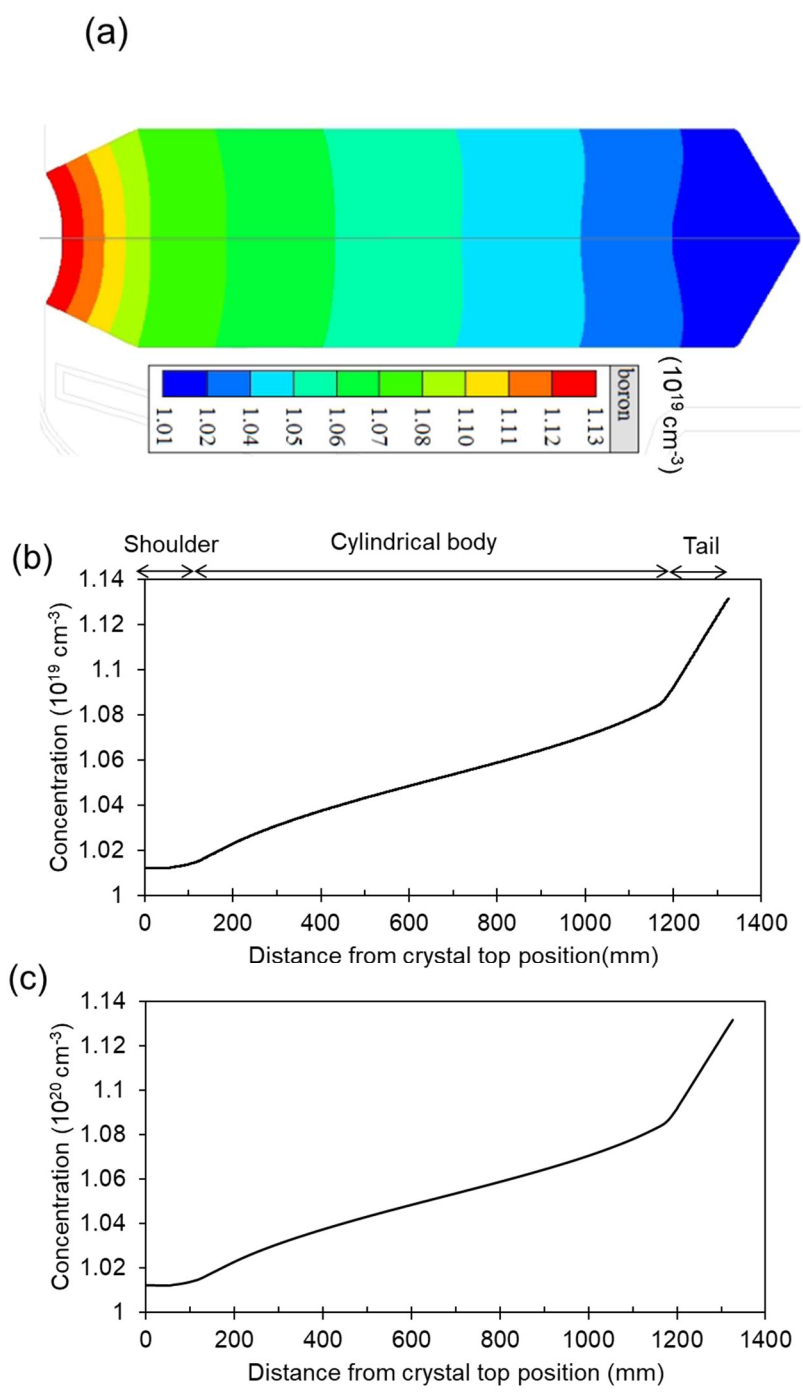


図 4.6 (a)初期 B 添加濃度 $1.4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ の場合における結晶中の B 濃度分布, (b) 初期 B 添加濃度 $1.4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, (c) $1.25 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ の場合における結晶中心軸上の B 濃度分布

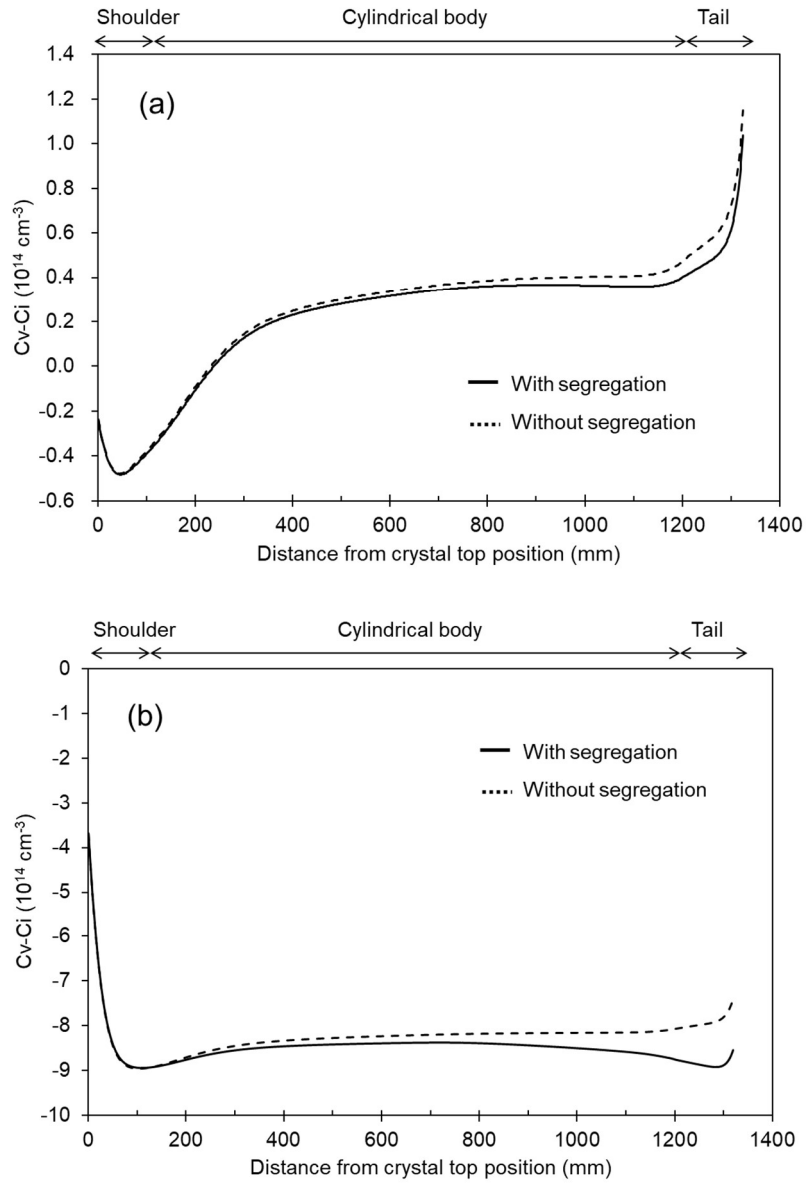


図 4.7 (a) 初期 B 添加濃度 $1.4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, (b) $1.25 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ の場合における偏析を考慮した場合 (実線) としない場合 (破線) の結晶中心軸上の $C_v - C_i$ 濃度分布

最後に、成長過程における熱応力の時間変化が点欠陥濃度分布に与える影響を調べた。図 4.8 に、5 時間ごとの結晶中の平均熱応力分布を示す。ここで、赤のコンターカラーは正の応力値を示し、これは引張応力を意味する。一方、青のコンターカラーは、負の応力値を示し、これは圧縮応力を意味する。この結果から、結晶成長が直胴部に入ってから固液下面付近の熱応力の変化が大きいことがわかる。固液界面近傍の結晶中心軸上における熱応力の時間変化を図 4.9(a)に示す。この結果から、肩部では引張応力であり、直胴部に移行するとともに圧縮応力に変化することがわかる。また、直胴部から尾部に向かって圧縮応力が大きくなることが確認できる。この熱応力の変化は、結晶引き上げ過程における固液界面形状の変化と関係すると考えられるため、固液界面形状の時間変化を確認した。結晶中心軸上の固液界面位置における三重位置からの変位の時間変化を図 4.9(b)に示す。ここで、正の値は固液界面が三重点位置よりも高い上凸形状を示し、負の値は三重点位置よりも低い下凸形状を意味する。この結果から、固液界面形状は、肩部から直胴部初期にかけて下凸から上凸形状に変化することが確認できる。さらに、直胴部から尾部に向かって上凸形状の変位が徐々に大きくなることわかる。この変位の増大は、固液界面付近の温度勾配を増加させ、結果として圧縮応力を増加させたと考えられる。この熱応力の変化の点欠陥濃度分布に与える影響を検討するために、点欠陥の熱平衡濃度の計算において熱応力の効果を考慮した場合と考慮しない場合の解析を行い、結果を比較した。図 4.10 に、初期 B 添加濃度 $1.25 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ を共通条件とし応力効果の有り無しの場合の各々において、引き上げられた結晶中の $C_v - C_i$ 分布を示す。熱応力の効果を考慮した場合の $C_v - C_i$ の値は、熱応力効果を考慮しない場合の値より大きいことが確認できる。特に、圧縮応力が発生する初期直胴部から $C_v - C_i$ が徐々に増大することがわかる。これは、圧縮応力の増大に伴って、固液界面での V の形成が促進されたためと考えられる。

以上の結果から、Cz 法による Si 単結晶成長中における固液界面形状と熱応力の過渡

的な変化が、点欠陥濃度分布に影響することが明らかとなった。このことから、より精度の高い点欠陥濃度分布の予測には、熱応力を考慮した非定常解析が重要である。

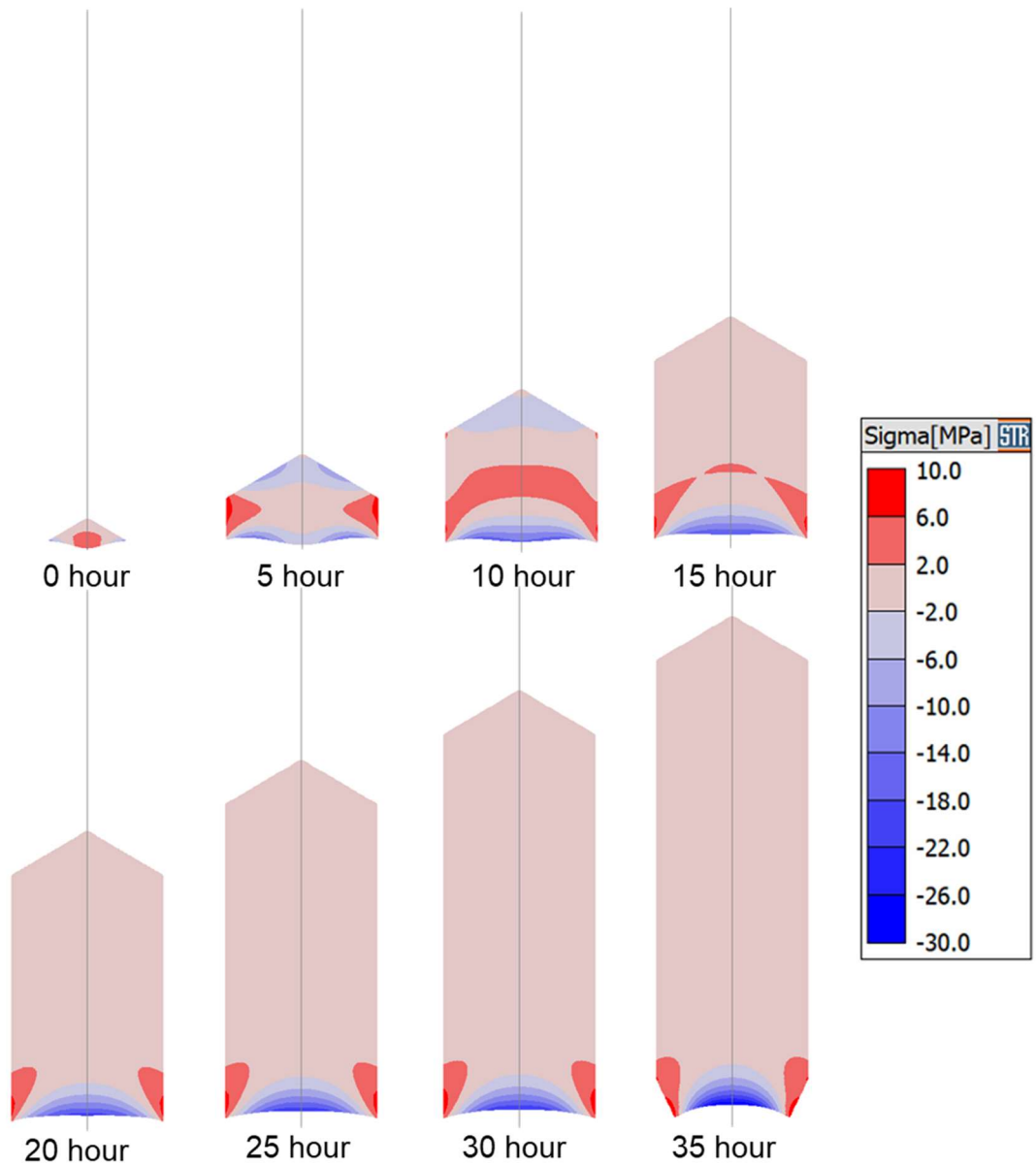


図 4.8 5 時間ごとの結晶中の平均応力分布

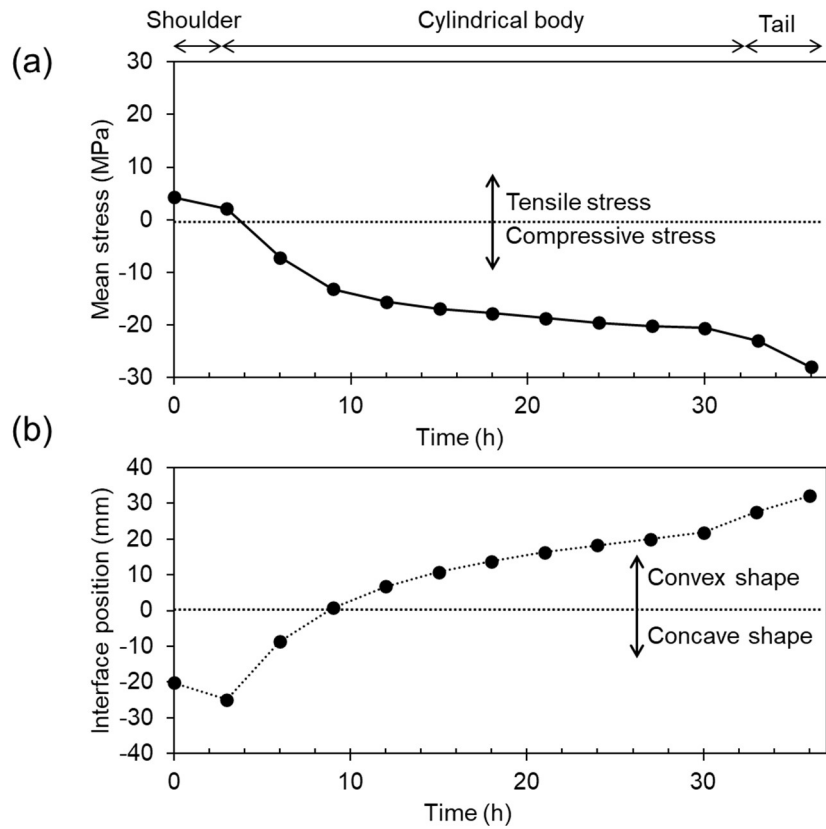


図 4.9 結晶中心軸上の(a)固液界面近傍の熱応力, (b)固形界面高さの時間変化

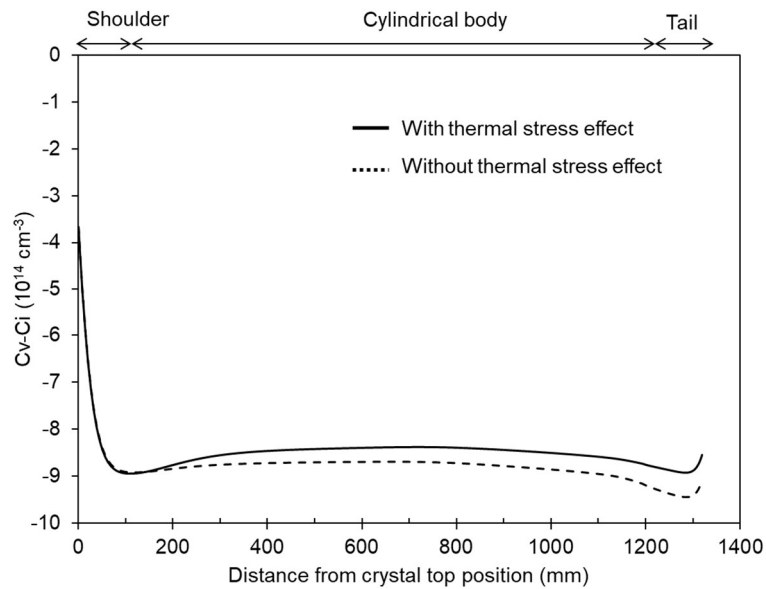


図 4.10 熱応力効果を考慮した場合としない場合の結晶中心軸上の $C_v - C_i$ 濃度分布

(初期 B 添加濃度 $1.25 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$)

4.4 結晶直径の時間変化が点欠陥挙動に与える影響

4.4.1 解析条件

図 4.11 に、2次元軸対称非定常引き上げダイナミクス解析に使用した Cz 炉全体の構造と計算格子を示す。Cz 炉の形状および基本的なプロセス条件は文献[80]から引用した。また、解析に使用した Si 単結晶の直胴部直径と結晶全体の高さは、それぞれ 300 mm と 1320 mm である。坩堝と結晶の回転速度は、全成長工程でそれぞれ 8 rpm と 13 rpm とし、逆回転を考慮した。成長速度は、全成長工程で 0.6 mm/min とした。引き上げ速度は、各工程における結晶の形状を考慮して自動的に計算される。また、結晶中は、融液自由表面と熱遮蔽板底の距離が保たれるように、坩堝の高さが調整される。

図 4.12 に、本解析で考慮した半径を変化させた結晶形状および計算格子を示す。肩部および尾部の半径は共通として、直胴部の結晶半径を変化させた。このとき、各結晶半径 r の変化は、正弦波関数： $r(z) = r_0 + A \sin(2\pi z / \lambda)$ で表される。ここで、 z は成長方向座標、 A は振幅、 r_0 は初期半径、 λ は波長を表す。本研究では、平均直径 300 mm を維持し、 A と λ の異なる 4 つのパターンを考慮した。本解析では、引き上げに伴う結晶直径の変化を単純な正弦波として固定した形状を使用した。実際は成長条件や自動制御システムの精度に強く依存することに注意されたい。また、産業界で使用される Si 単結晶の平均直径は、成長プロセス後の加工工程で成長結晶表面の揺らぎを除去することから、所望の直径 300 mm よりも大きな値を維持して成長させることにも注意されたい。

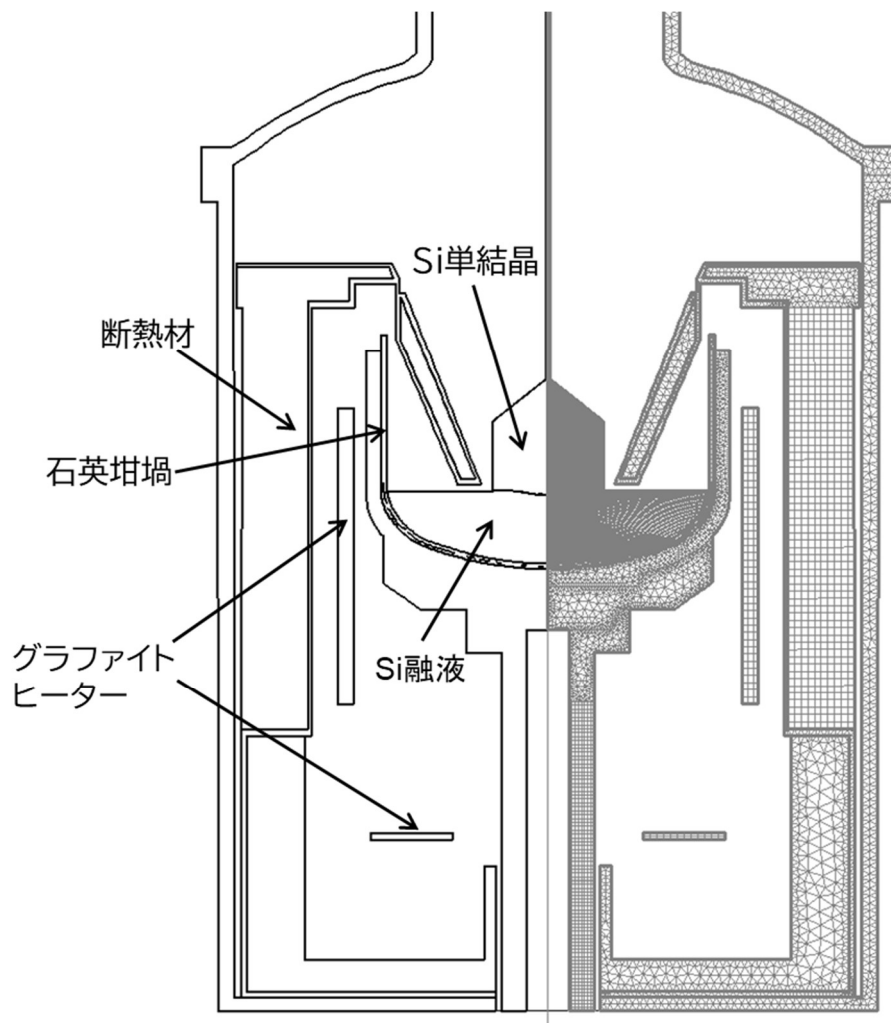


図 4.11 解析に使用した Cz 炉全体の構造 (左) と計算格子 (右)

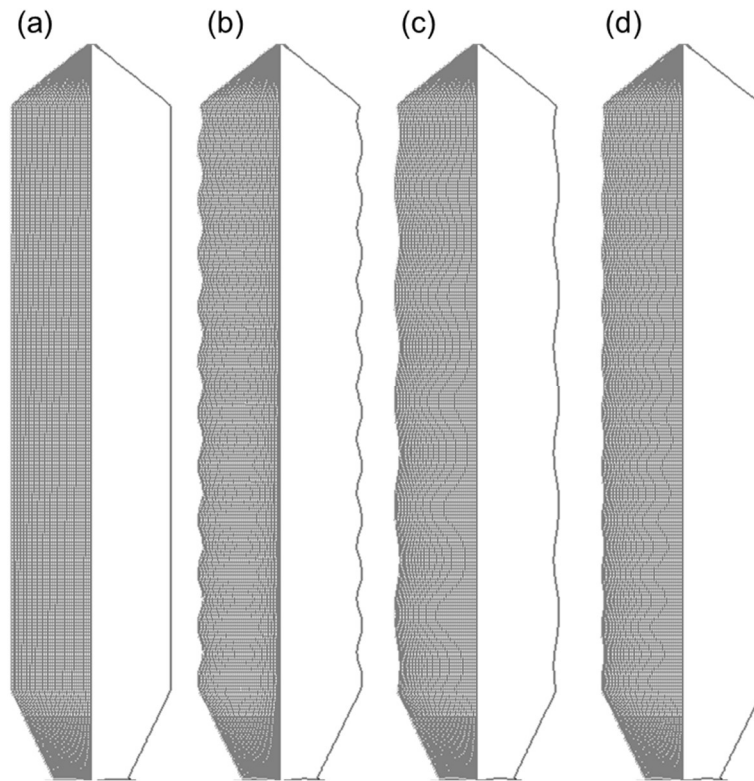


図 4.12 (a)揺らぎ無し, (b) $A = 5 \text{ mm}$, $\lambda = 100 \text{ mm}$, (c) $A = 5 \text{ mm}$, $\lambda = 200 \text{ mm}$, (d) $A = 2.5 \text{ mm}$, $\lambda = 100 \text{ mm}$ の直径変化をもつ最終的に成長した結晶形状

4.4.2 結果と考察

各直径変動の場合における, 引き上げられた Si 単結晶中の $C_v - C_i$ 分布を図 4.13 に示す. この結果から, 全ての直径変動の場合において, 結晶領域全体で V が支配的であることがわかる. さらに, 図 4.13(b), (c)および(d)からわかるように, 直径が変動する場合において, 結晶側面付近での $C_v - C_i$ 分布の揺らぎが観測され, それらは直径変動とほぼ同じ位相で分布することが確認できる. 一方, 図 4.13 (a)に見られるように, 直径の変動がない場合は, 結晶側面付近での $C_v - C_i$ 分布の揺らぎは観測されなかった.

図 4.14(a)に引き上げられた結晶の成長方向の直径分布を, 図 4.14(b)と(c)に結晶中心軸上と結晶側面付近 (平均直径 (300 mm) より 15 mm 内側) の成長方向の $C_v - C_i$ 分布

を示す. この結果から, 結晶中心軸上では, 結晶直径の変動の有無にかかわらず, $C_v - C_i$ 分布の揺らぎは確認されない. 一方, 結晶側面付近では $C_v - C_i$ 分布の揺らぎが観測され, それは直径の揺らぎと完全に同期している. また, 結晶直径が大きくなるとともに $C_v - C_i$ が大きくなることを確認できる. このことから, 直径の変化が結晶中の点欠陥濃度分布に影響を与えることが考えられる. そこで, 本研究では, 直径変動が結晶側面近傍の $C_v - C_i$ の分布に与える影響に着目して解析を行った.

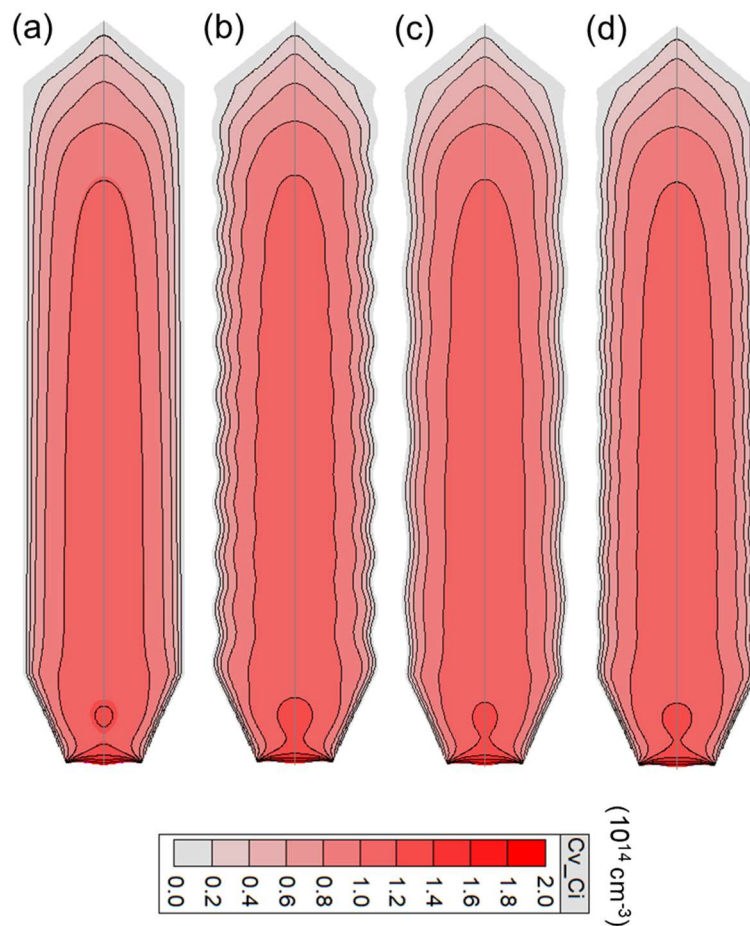


図 4.13 (a)揺らぎ無し, (b) $A = 5 \text{ mm}$, $\lambda = 100 \text{ mm}$, (c) $A = 5 \text{ mm}$, $\lambda = 200 \text{ mm}$, (d) $A = 2.5 \text{ mm}$, $\lambda = 100 \text{ mm}$ の直径変化をもつ結晶中の $C_v - C_i$ 分布

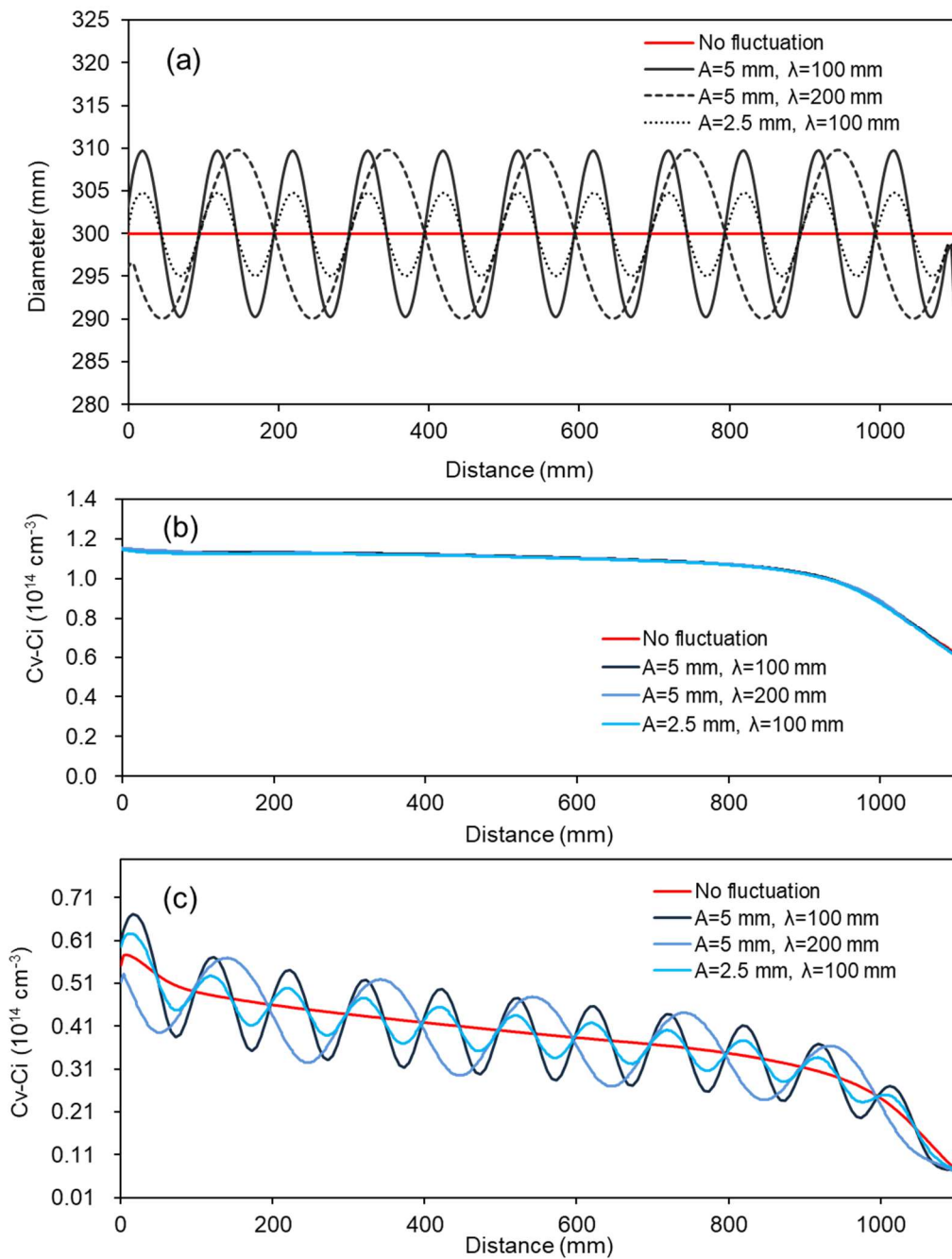


図 4.14 直胴部における(a)結晶直径分布, (b)中心軸上と(c)結晶側面付近の $C_v - C_i$ 分布

まず、直径の時間変化による過渡的な効果を確認するため、ある引き上げ位置での定常解析と肩部から同位置までの非定常解析の結果を比較した。図 4.15(a)と(b)に、 $A = 5$

mm と $\lambda = 100$ mm の直径変動の場合に対して定常解析と非定常解析で得られた $C_v - C_i$ 分布をそれぞれ示す。定常解析の場合は、結晶側面付近での $C_v - C_i$ 分布の揺らぎは観測されなかった。一方、非定常解析の場合は、 $C_v - C_i$ 分布の揺らぎが観測された。この結果は、 $C_v - C_i$ 分布の揺らぎが直径の時間変化による何らかの過渡的な効果に起因することを示唆している。

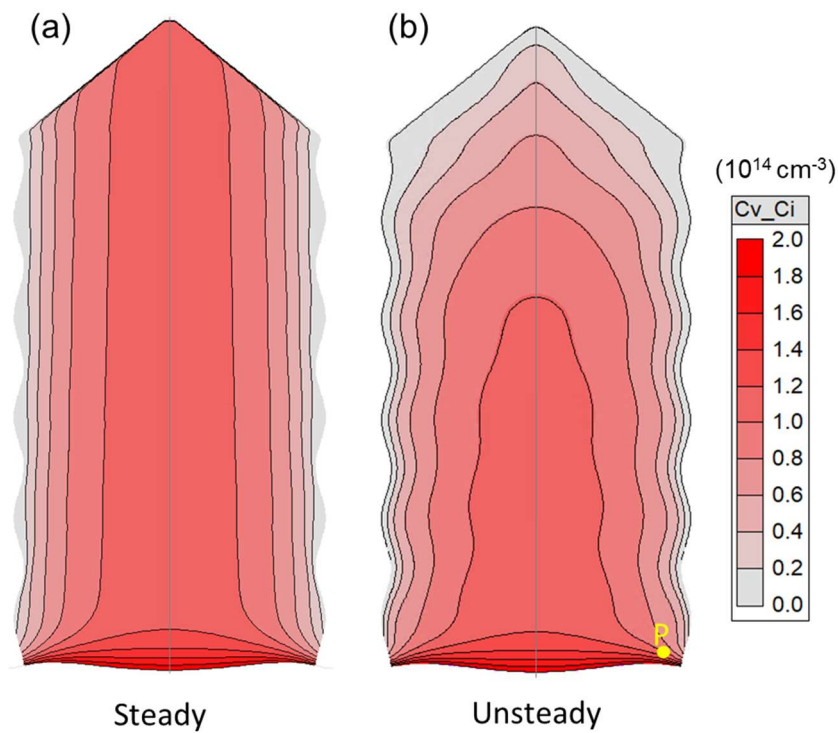


図 4.15 $A = 5\text{mm}$, $\lambda = 100\text{mm}$ の場合における(a)定常解析, (b)非定常解析で得られた $C_v - C_i$ 分布

直径の時間変化に伴う点欠陥濃度分布の揺らぎに影響を与える要因を調査するために、成長プロセスに関連したパラメータの $C_v - C_i$ 分布への影響について検討した。ま

ず、引き上げ速度 V_p と固液界面近傍における結晶内の固液界面に垂直な温度勾配 G_n の比である V_p/G_n の影響について考える。第 1 章でも述べたように、 V_p/G_n は結晶中の点欠陥挙動を支配する最も重要なパラメータの 1 つであり、その値が高いほど V の結晶への取り込みが、低いほど I の取り込みが促進される。このことから、固液界面近傍の V_p/G_n が $C_v - C_i$ 分布の揺らぎの要因の一つと推察される。図 4.16(b)と(c)は、直胴部における結晶中の V_p/G_n および $C_v - C_i$ の時間変化をそれぞれ示す。ここで、時間変化のモニタリングポイントの位置は、図 4.15(b)に示すポイント P である。このポイントは、三重重点より 7 mm 高く、平均直径 (300 mm) より 15 mm 内側に位置する。図 4.16(a)に、このモニタリングポイントの高さにおける直径の時間変化を示す。これらの結果から、 V_p/G_n と $C_v - C_i$ の時間変化が直径の時間変化にほぼ同期することが確認できる。直径が時間変化する全ての場合において、直径が大きくなるとともに V_p/G_n と $C_v - C_i$ が増加することがわかる。この結果は、 V_p/G_n の時間変化が、結晶側面近傍の点欠陥分布の揺らぎと関係していることを示唆する。

さらに、 V_p と G_n の時間変化のどちらが $C_v - C_i$ 分布の揺らぎに影響するかを決定するため、 V_p と G_n の影響を別々に評価した。まず、 V_p の時間変化の影響に関して検討を行った。図 4.17(a)に V_p の時間変化を示す。この結果から、図 4.16(c)に示した $C_v - C_i$ と V_p の時間変化の位相はほぼ同じであることが確認できる。しかし、それぞれの時間変化の波形は、大きく異なっている。特に、 V_p の波形における振幅は、成長プロセスの進行に伴って大きくなっているが、 $C_v - C_i$ の波形の振幅はプロセス中ほぼ一定であることがわかる。また、 V_p の時間変化の平均値は成長プロセス全体にわたって一定であるが、 $C_v - C_i$ の時間変化の平均値は直胴部初期に増加することが確認できる。以上の結果から、 V_p の時間変化は、 $C_v - C_i$ 分布の揺らぎの要因ではないと考えられる。

次に、直径の時間変化を考慮したすべての場合において、 G_n の時間変化の影響について検討した。図 4.17(b)に、モニタリングポイントにおける G_n の時間変化を示す。この

結果から、 G_n の時間変化の波形は、 $C_v - C_i$ の波形とほぼ同じであるが、半波長分ずれていることが確認された。図 4.16(c)と 4-17(b)が示すように、 G_n が増加または減少すると、 $C_v - C_i$ が減少または増加することがわかる。さらに、 V_p の場合とは対照的に、直胴部初期における G_n の時間変化の平均値の減少に伴い、 $C_v - C_i$ の時間変化の平均値が増加することがわかる。このような G_n の変化による $C_v - C_i$ の挙動は、Voronkov 理論によって説明できる。Voronkov 理論によれば、固液界面近傍の G_n の増加は、 I の結晶内への取り込みの増加すなわち $C_v - C_i$ の減少につながる。一方、 G_n が減少する場合は、その逆の挙動となる。以上の結果から、 G_n の時間変化が、 $C_v - C_i$ の時間変化に大きく寄与していると考えられる。

このような結晶直径の時間変化による G_n の挙動の要因として、直径の時間変化に伴う結晶形状の変化によって周囲の熱環境やヒーターパワーが時間変化することが考えられる。図 4.18 に、各直径の時間変化における、計算されたヒーターパワーの時間変化を示す。このヒーターパワーの時間変化の波形および振幅は、図 4.17(b)に示した G_n の時間変化の波形とは大きく異なっていることがわかる。成長プロセスの進行に伴って、ヒーターパワーの時間変化の振幅は大きくなるが、 G_n のそれはほぼ一定であることがわかる。このことから、ヒーターパワーの時間変化は G_n の時間変動に影響を与えないと考えられる。図 4.16(a)と図 4.17(b)に各々示した結晶直径と G_n の時間変化を比較すると、各々の時間変化の波形が同期していることがわかる。したがって、結晶直径の時間変化に伴う結晶の幾何学的変化による周囲の熱環境の時間変化が、結晶側面近傍の G_n の時間変化に大きく起因すると考えられる。

図 4.19(a)と(b)に、 $A = 5 \text{ mm}$ および $\lambda = 100\text{mm}$ における、固液界面近傍の結晶直径が最大および最小となるように引き上げ位置を変えた場合の固液界面付近の結晶中の温度分布を示す。また、各図中に示した矢印上の温度分布の比較を図 4.19(c)に示す。これらの結果から、直径が最小の位置の温度勾配は、直径が最大の位置の温度勾配よりも大

きいことがわかる。この結果は、結晶形状の時間変化に伴う熱環境の変化が、結晶側面付近における固液界面近傍の G_n と $C_v - C_i$ の時間変化に起因することを示唆する。

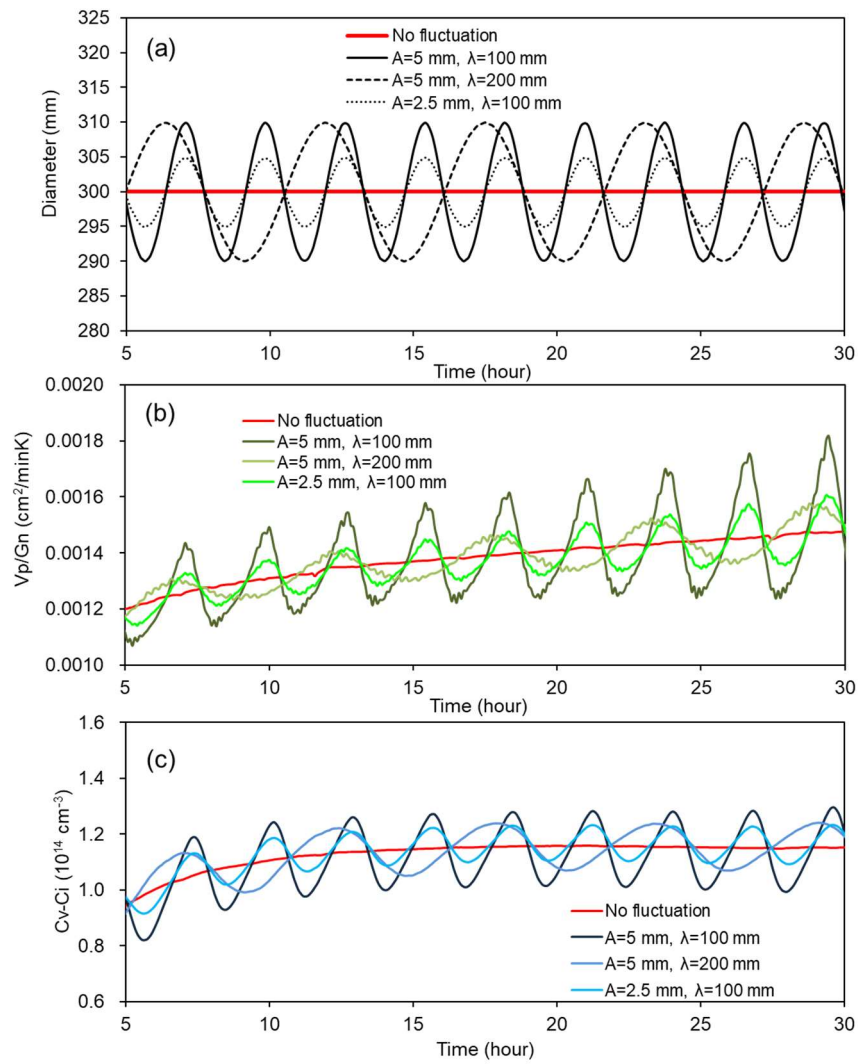


図 4.16 直胴部工程における(a)結晶直径, (b) V_p/G_n , (c) $C_v - C_i$ の時間変化

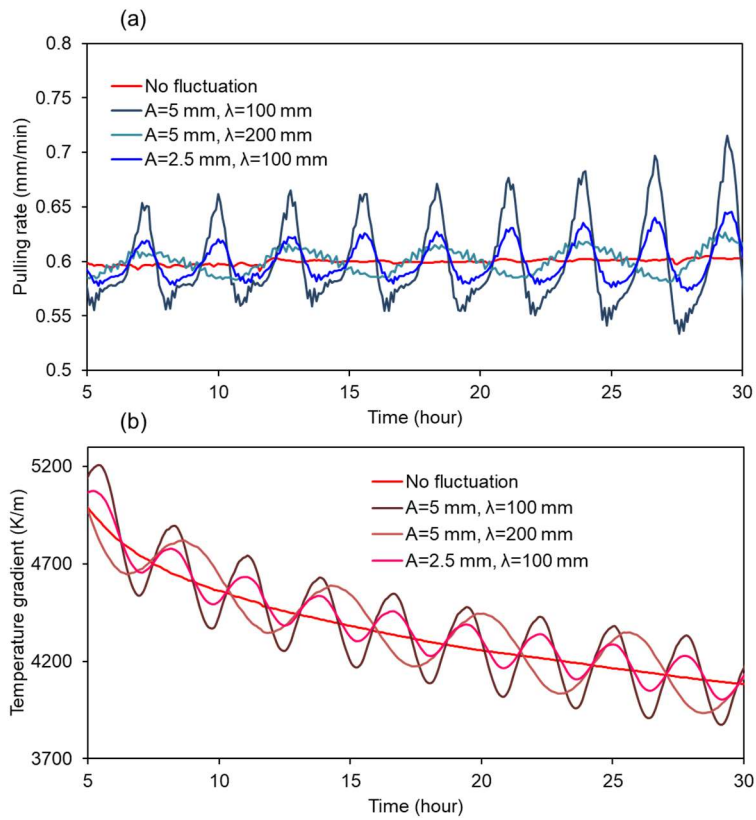


図 4.17 直胴部工程における各直径変化の(a)引き上げ速度 V_p と (b)温度勾配 G_n の時間変化

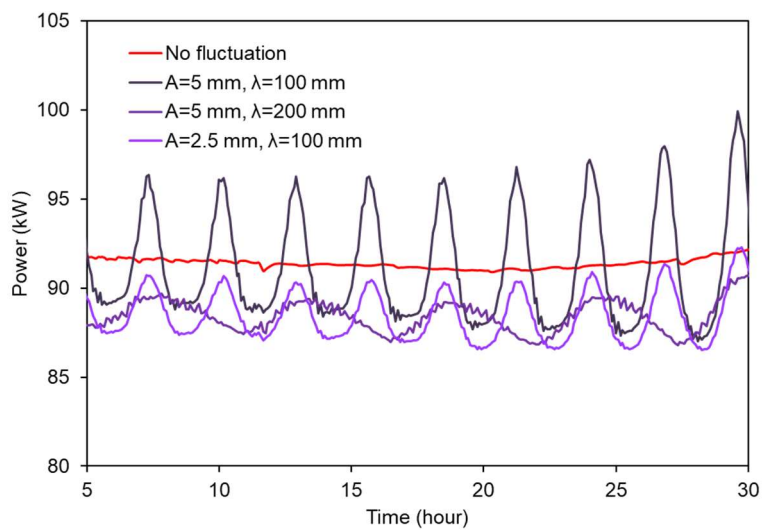


図 4.18 直胴部工程における各直径変化のヒーターパワーの時間変化

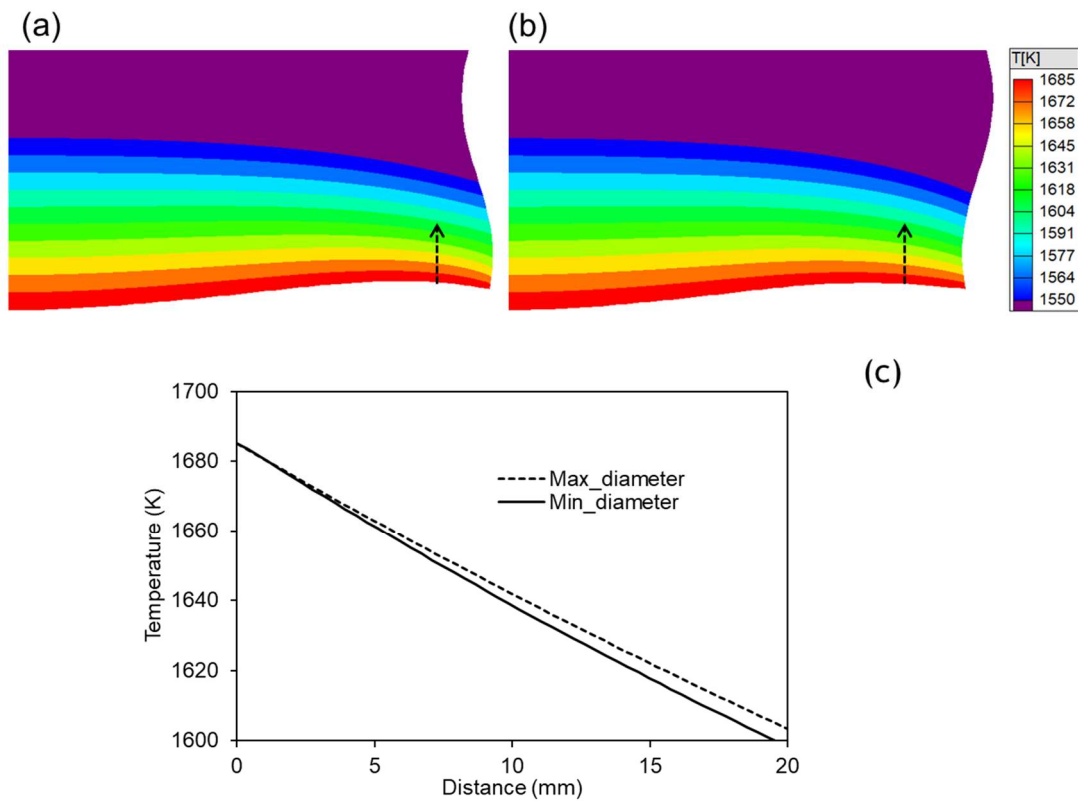


図 4.19 固液界面付近の結晶直径が(a)最大と(b)最小の場合における結晶中の温度分布, (c)図中矢印方向の温度分布のプロット

前章でも述べたように, 結晶中の熱応力と取り込まれた不純物が固液界面の点欠陥形成に大きく影響する. そこで, 結晶直径の変動に伴う熱応力や不純物濃度の時間変化が点欠陥濃度分布に与える影響に関して検討を行った. なお, 本研究では, $A=5\text{ mm}$, $\lambda=100\text{ mm}$ を用いた直径の時間変化を考慮した. 図 4.20(a)に, ある引き上げ位置での結晶中の熱応力分布を示す. ここで, 赤コンターカラーは正の値を示し, これは引張応力の状態を意味する. 一方, 青コンターカラーは負の値を示し, これは圧縮応力を意味する. この結果から, 固液界面は圧縮応力の状態であることがわかる. 本研究では, 熱応力の

効果を検証するために、熱応力の効果を考慮した場合としない場合の解析を行った。図 4.20(b)に、結晶側面付近における固液界面近傍の熱応力と応力効果を考慮した場合としない場合の $C_v - C_i$ の時間変化を示す。この結果から、成長プロセス中における圧縮応力の時間変化が確認できる。また、応力効果を考慮した場合は、考慮しない場合よりも $C_v - C_i$ 値が大きいことがわかる。これは、圧縮応力が固液界面における V の形成を促進したためと考えられる。しかし、応力効果を考慮した場合の $C_v - C_i$ 値の時間変化の波形およびその振幅は、考慮しない場合とほぼ同じであった。また、熱応力の時間変化における平均値からの変動幅は約 $1 \times 10^6 \text{ Pa}$ 以下であり、この応力の変動値は点欠陥形成にはほとんど影響しないことが先行研究で示されている[47]。したがって、固液界面付近における熱応力の時間変化は $C_v - C_i$ の変動に影響を与えないと考えられる。

なお、次世代に期待される大口径（400-450 mm）の Si 単結晶では、結晶中の温度勾配が大きくなるため、熱応力が高くなると予想される。その結果、点欠陥濃度分布は熱応力により大きな影響を受ける可能性がある。このような大口径 Si 単結晶成長における直径変動の効果は今後の研究課題である。

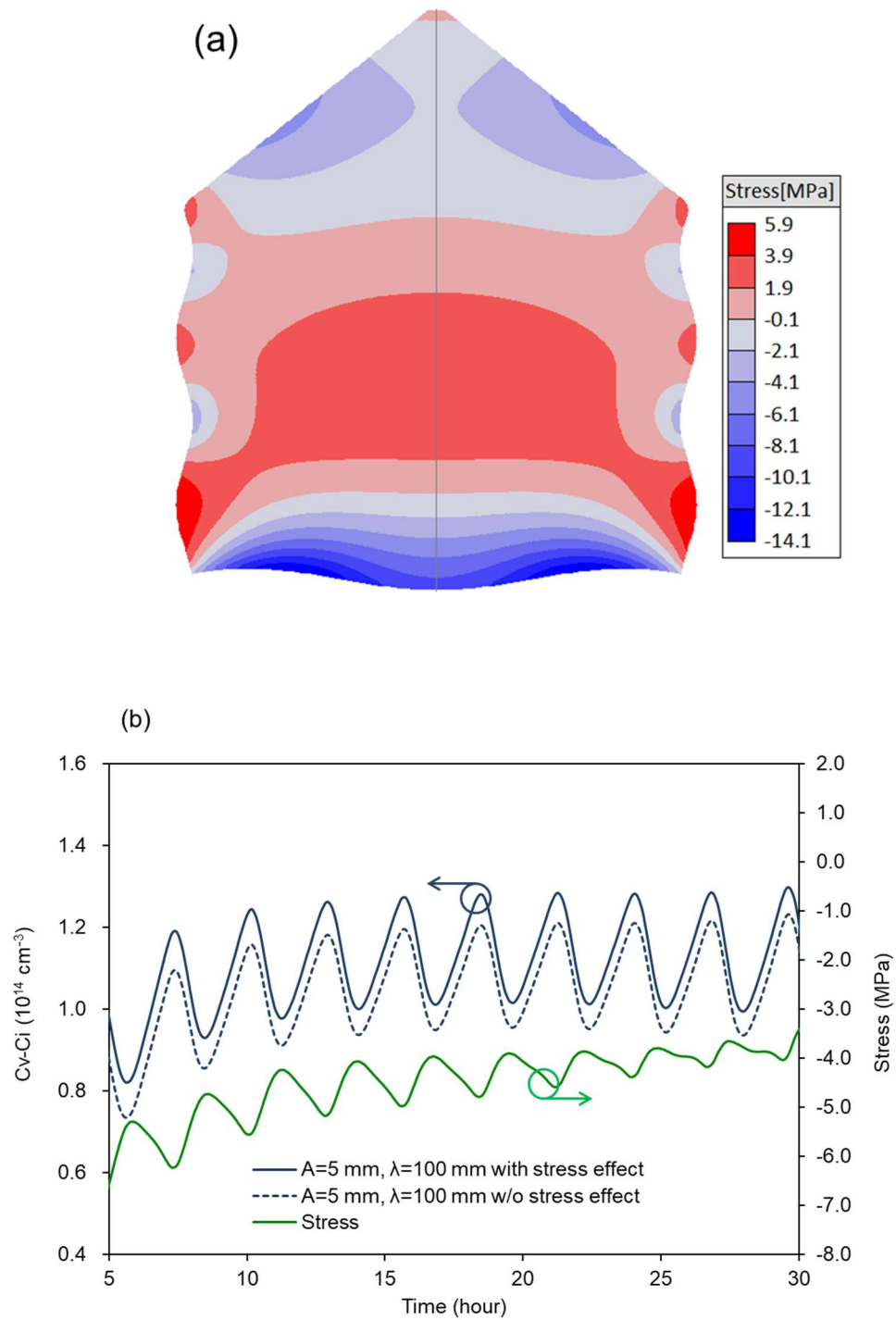


図 4.20 (a) $A=5 \text{ mm}$, $\lambda=100 \text{ mm}$ の場合における結晶中の熱応力分布, (b) 熱応力と応力効果の有り無しの場合の直胴部工程における $C_v - C_i$ の時間変化

次に、直径の時間変化に伴う不純物濃度の時間変化が $C_v - C_i$ に与える影響に関して検討を行った。本研究では、不純物の効果を検証するために、不純物の効果を考慮した場合としない場合の解析を行った。図 4.21(a)に、B を高濃度添加した場合の結晶中の $C_v - C_i$ の分布を示す。なお、本解析では、融液中の初期濃度を $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ とした。この結果から、図 4.13(b)に示す添加無しの場合に比べて、 $C_v - C_i$ が負の領域すなわち I が支配的な領域が存在することがわかる。これは、B の高濃度添加によって、固液界面での I の形成が促進されたためである[53]。図 4.21(b)に、B を添加した場合としない場合の図 4-15(b)記載のモニタリングポイントにおける $C_v - C_i$ の時間変化を示す。また、図 4.21(c)に、固液界面付近の結晶と融液中における B 濃度の時間変化を示す。これらの結果から、結晶中の B 濃度が直径変動に応じて時間変化することが確認できる。なお、結晶と融液の B 濃度の時間変化が同じ位相であることがわかる。これは、固液界面近傍の融液と結晶内の B 濃度が偏析係数 k_0 で比例するためである。図 4.21(b)の結果から、B を添加した場合は、添加しない場合よりも $C_v - C_i$ が低くなることが確認できる。これは、前述のとおり B の添加により固液界面での I の形成が促進されたためである。しかし、その時間変化や変動振幅は両者において大差無いことがわかる。B 濃度の時間変化における平均値からの濃度変動幅は約 $1 \times 10^{15} \sim 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ であった。過去の研究報告から、この程度の B 濃度は点欠陥の取り込みに影響しないことわかっている[52]。従って、結晶に取り込まれた B 濃度の時間変化は、結晶中の $C_v - C_i$ の時間変化に寄与しないと考えられる。

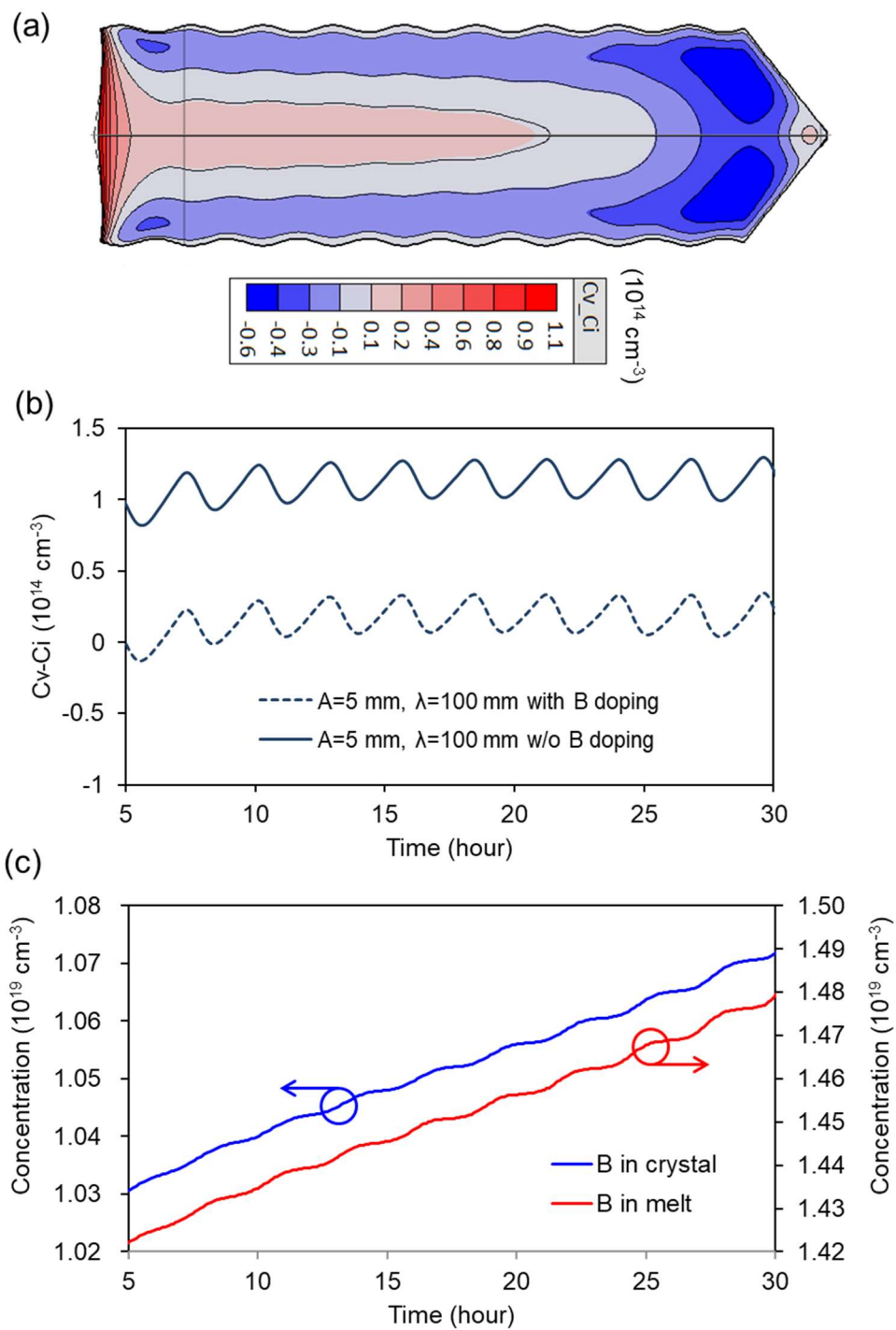


図 4.21 $A = 5 \text{ mm}$, $\lambda = 100 \text{ mm}$ の場合における(a)結晶中の $C_v - C_i$ 分布, (b) B 添加の有り無しの場合の $C_v - C_i$ 値の時間変化, (c) 固液界面近傍における結晶と融液中の B 濃度の時間変化

4.5 点欠陥濃度分布の制御に関する提言

本研究から、Cz法によるSi単結晶成長における結晶中の点欠陥濃度分布が、結晶の引き上げに伴う結晶中の不純物濃度や熱応力の時間変化に影響を受けることが明らかとなった。さらに、結晶直径の時間変化に伴う結晶側面付近における固液界面近傍の温度勾配の時間変化が、結晶側面付近の点欠陥濃度分布に影響を与えることが示された。本研究の結果をもとに、結晶中の点欠陥濃度分布を精密に制御する方法を以下のように提言する。

(1)ドーパント濃度の時間変化の影響:本研究から、結晶に取り込まれるドーパント濃度の時間変化により固液界面で形成する点欠陥濃度が変化し、成長方向に不均一な点欠陥濃度分布が形成されることが示された。このドーパント濃度の時間変化は、偏析と結晶引き上げに伴う融液の体積減少による融液中のドーパントの凝縮に起因する。したがって、融液中のドーパント濃度を一定に保つことによって、成長方向の点欠陥濃度分布を均一にできると考えられる。例えば、PやSbなど揮発性のドーパントの場合は、成長中にArガス流量や圧力などを調整して、ドーパントの蒸発を促進させ、融液におけるドーパントの蓄積分を相殺させる方法が考えられる。

(2)熱応力の時間変化の影響:本研究から、固液界面近傍、特に固液界面中央の熱応力の時間変化により固液界面から取り込まれる点欠陥の濃度が変化し、成長方向に不均一な点欠陥濃度分布が形成されることが示された。また、この熱応力の時間変化には、結晶引き上げに伴う固液界面形状の変化が大きく寄与することが明らかとなった。これは、結晶長の増大に伴う結晶の熱抵抗の増大により、固液界面はより上凸になって圧縮応力が増大し、Vの形成が促進されたためである。そこで、圧縮応力の増大によるV濃度の増大を緩和する方法として、引き上げ速度を徐々に低下させることによって、Vの取り込みを調整する方法が考えられる。また、水冷ジャケットを結晶上部に設置して、結晶長の変化に応じてその位置を可変させることによって、結晶長の変化に伴う熱抵抗の影響

響を緩和して固液界面が上凸形状になることを抑制できると考えられる。

4.6 今後の研究課題

今後の研究課題を以下にまとめる。

他のドーパントの効果：本研究では，**B** を用いて，成長方向の **B** 濃度不均一性とその点欠陥濃度分布への影響に関して検討を行った。しかしながら，産業的には **P**, **Sb** などのドーパントも重要であることから，これらのドーパントについても検討を行う必要がある。また，**P**, **Sb** などのドーパントは成長プロセス中に蒸発し，融液中の濃度が変化することが知られている。このことから，蒸発を考慮した非定常解析の構築と検証は，今後の重要な研究課題である。

磁場の効果：本研究では，磁場を印加しない条件での検討を行った。これに対し，産業界では，横磁場印加による融液対流の制御が行われている[10]。このことから，磁場印加を考慮した解析モデルの構築と評価が重要となる。

不純物の面内不均一性の効果：本研究では，2次元軸対称のモデルを用いて，主に結晶成長方向の **B** 濃度分布の不均一性の点欠陥濃度分布への影響に関して検討を行った。しかし，実際の成長では面内における不純物濃度分布の不均一性も重要と考えられる[32, 33]。例えば，図 4.22(a)と(b)は，結晶直径 300 mm に対する 3次元非定常解析により得られたある瞬間の固液界面近傍結晶中における **B** の濃度分布と点欠陥熱平衡濃度 ($C_{ve} - C_{ie}$) 分布を示す。これより，結晶面内に取り込まれる **B** の濃度分布は不均一であり，それに応じて $C_{ve} - C_{ie}$ 分布も不均一になることがわかる。また，図 4.22(c)は，固液界面中心における結晶中の **B** 濃度と $C_{ve} - C_{ie}$ の時間変化を示す。この結果から，**B** 濃度および $C_{ve} - C_{ie}$ が時間的に変動していることが確認できる。このような固液界面における不純物の面内不均一性や時間変動が結晶内の点欠陥濃度分布に与える影響は，今後の重要な研究課題と考える。

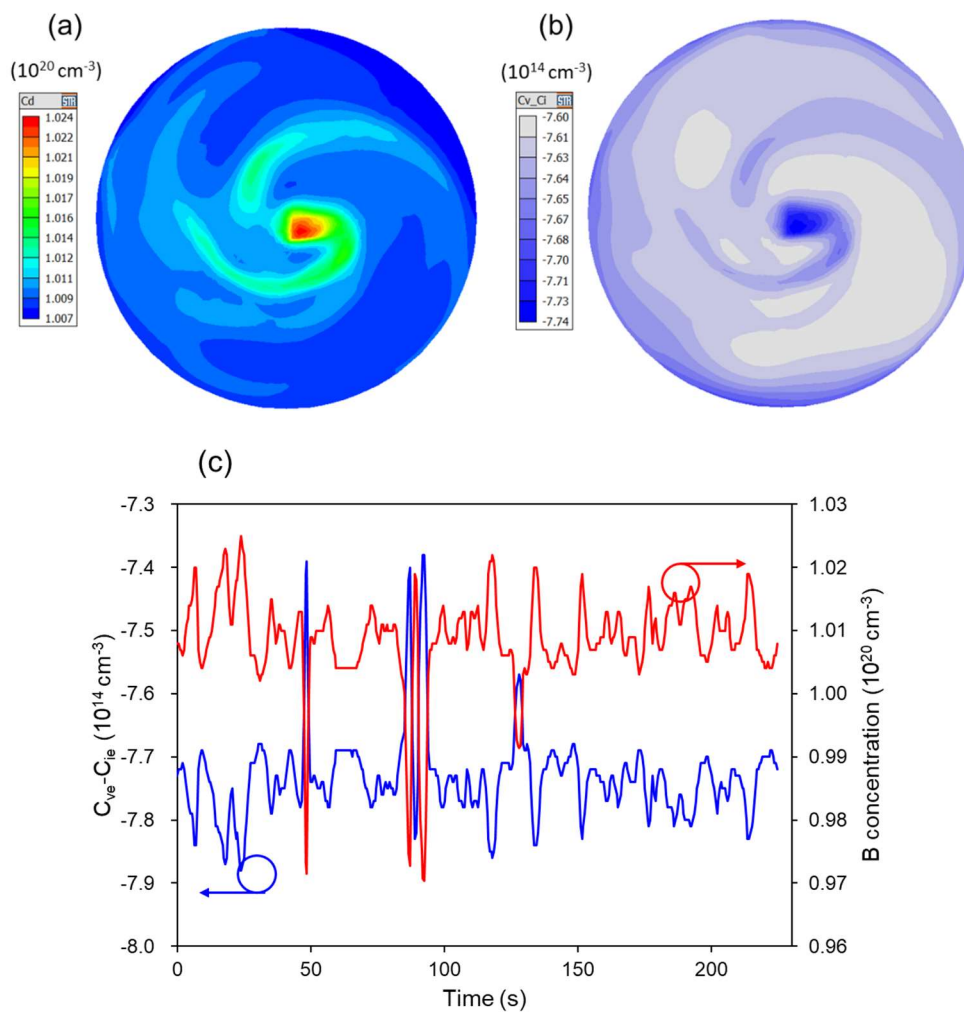


図 4.22 3次元非定常解析で得られた固液界面におけるある瞬間の(a)結晶中 B 濃度分布, (b) $C_{ve} - C_{ie}$ 分布, (c) 固液界面中央における B 濃度と $C_{ve} - C_{ie}$ の時間変化

4.7 結言

本研究では、結晶中の熱応力とドーパント (B) の結晶への取り込みの影響を考慮した 2 次元軸対称非定常引き上げダイナミクス解析に基づく点欠陥輸送解析モデルを構築した。この解析モデルを用いて、結晶中における B 濃度と熱応力の過渡的な変化が、結晶中の点欠陥分布に与える影響を調べた。その結果、結晶に取り込まれた B 濃度と熱応力の時間変化が、結晶中の点欠陥分布に有意に影響することが明らかとなった。さらに、同解析モデルを用いて、成長中における結晶直径の時間変化が、結晶中の点欠陥濃度分布に与える影響を調査した。その結果、結晶側表面付近における固液界面近傍の温度勾配の時間変化が、結晶中の点欠陥濃度分布に影響を与えることがわかった。また、結晶直径の時間変化に伴う熱応力や B 濃度の時間変化は、点欠陥濃度の変動に寄与しないことが明らかとなった。

最後に、本解析結果をもとに、ドーパント濃度や熱応力の時間変化による点欠陥濃度分布に与える影響を緩和する方法に関する提言を行った。

点欠陥挙動に対する熱応力と不純物の効果を考慮した 2 次元軸対称非定常引き上げダイナミクス解析は、Cz 法による Si 単結晶の成長における過渡的な現象の点欠陥挙動への影響に関する重要な知見を与え、精度の高い点欠陥濃度分布の予測に活用できると考えられる。

第 5 章 Cz 法 Si 単結晶成長における組成的過冷却の数値解析

5.1 緒言

第 1 章でも述べたように，Cz 法は低抵抗の Si ウェーハの材料となる，高濃度にドーパントが添加された Si 単結晶の製造方法として幅広く産業界で利用されている．添加されるドーパント種は B, P および As など，添加濃度は所望の電気抵抗率に応じて変化させる[8]．製造された低抵抗 Si ウェーハは，MOSFET, IGBT および CMOS などの半導体デバイスの基板材料として使用されている．これらの半導体デバイスの性能を向上させるためには，低抵抗基板の品質向上が必要である．一般的に，高濃度ドーパント添加 Si ウェーハに用いられるドーパント濃度は，約 $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以上である．各ドーパント種の最大添加濃度は，Si 融液への溶解度によって制限される．しかしながら，Cz 法により高濃度ドーパント添加 Si 単結晶を製造する際に，組成的過冷却により Si 単結晶の品質が劣化するという重大な問題があり，成長条件に応じて添加可能な濃度が制限される[40]．

これまでの研究により，組成的過冷却が固液界面にセル成長を誘発し，その後フェセット成長を経て多結晶が形成されることが報告されている[54, 85, 86]．さらなる低抵抗基板が求められる中で，組成的過冷却は低抵抗 Si ウェーハの製造にとって重要な問題である[87]．従って，高濃度ドーパント添加 Si 単結晶を安定に製造するためには，成長中の組成的過冷却を抑制することが必要不可欠である．

組成的過冷却が形成する成長条件を評価するために，Tiller [88]や Hurler [89]らによって理論モデルが提案されている．例として，式(5-1)に Tiller の式を示す．

$$\frac{G_{melt}}{V_{cryst}} < \frac{(mC_{melt} / D)(1 - k_0)}{k_0} \quad (5-1)$$

Tiller の理論モデルによると、式(5-1)の右辺が左辺よりも大きくなった場合に組成的過冷却が形成する。つまり、成長速度 (V_{cryst}) が大きいほど、Si 融液中のドーパントの濃度 (C_{melt}) が高いほど、固液界面近傍の Si 融液中の温度勾配 (G_{melt}) が小さいほど、液相線の傾き (m) と拡散係数 (D) の比が大きいほど、組成的過冷却が形成しやすいことを意味している。さらに、平衡偏析係数 (以降、偏析係数と記す) k_0 も組成的過冷却の形成条件に関係しており、 k_0 が小さいほど組成的過冷却が形成しやすい。偏析係数はドーパントの種類によって異なることが知られており、産業における代表的なドーパント種である B, P, As の偏析係数は、それぞれ 0.8, 0.35, 0.3 である[8]。

このような理論モデルは、組成的過冷却の近似的な予測において有益である。しかしながら、固液界面直下での組成的過冷却分布の予測や、成長条件や Cz 炉構造に関連した組成的過冷却の形成の原因を直接的に評価することは難しい。そこで、本研究では、偏析効果を含む Si 融液中のドーパントの輸送、熱輸送および対流を考慮した 3 次元非定常解析に基づく組成的過冷却を予測可能な解析モデルを構築した。次に、本解析モデルを用いて、組成的過冷却の形成メカニズムに関する基本的な検討を行った。さらに、組成的過冷却の引き上げ速度 (成長速度)、ドーパント種、ドーパント濃度の依存性に関する解析を行い、その結果を通じて本解析モデルを評価した。最後に、組成的過冷却に対する結晶回転速度と横磁場印加の効果に関する解析を行い、組成的過冷却を抑制する方法を検討した。

3次元非定常解析は、Si 融液の対流、温度分布およびドーパント濃度分布を精密に予測できることから[69, 90]、本解析モデルは組成的過冷却を抑制するための有効な工学的ツールになると期待される。

5.2 解析方法

5.2.1 数値解析

3次元非定常解析には、2D/3D カップリング法を採用した。2次元軸対称定常解析には、CGSim ソフトウェアパッケージの Basic module を使用し、Cz 炉全体の熱・物質輸送解析を行った。Si 融液中の乱流、熱輸送およびドーパント輸送を精密に解析するために、同ソフトウェアパッケージの Flow module を使用して 3次元非定常解析を行った。Si 融液および Ar ガス対流における乱流解析について、2次元軸対称定常解析ではレイノルズ平均ナビエ・ストークス方程式アプローチ (RANS) を使用し、3次元非定常解析ではラージ・エディシミュレーション (LES) を使用した。また、乱流モデルには、1方程式モデルを使用した。解析に用いた Si 融液と Si 単結晶の材料物性は、文献[76]から引用した。なお、横磁場を印加した解析では、Steady LES 法 (SLES) [70]を適用した3次元定常解析を行った。このモデルは、横磁場印加により融液対流が強く抑制され、対流や温度の時間変動が小さい場合に適用できる。

3次元非定常解析では、計算された成長速度をもとに固液界面形状の修正も併せて考慮した。成長速度の計算にはステファン問題の熱収支に加えて、熱的過冷却の効果を考慮した。この場合、計算される成長速度の符号に応じて固液界面温度が異なる。成長速度が正の値の場合、固液界面温度 T_i は Si の融点 T_m と異なり、熱的過冷却を考慮した式(5-2)を用いて計算される。本研究では、カイネティクス係数 α_K は、文献[91, 92]から推定された $1.25 \times 10^5 \text{ Ks/m}$ を使用した。一方、固液界面での局所的な融解により成長速度が負の値になる場合は、固液界面温度は融点に等しいと仮定した。

$$V_{crist} = 1 / \alpha_K (T_m - T_i) \quad (5-2)$$

Si 融液中に溶解したドーパント濃度分布の解析には、不純物輸送方程式を適用した。ドーパント輸送解析の境界条件として、融液自由表面上のドーパントの質量流束をゼロと仮定した。これは、融液自由表面上でのドーパントの蒸発を無視することを意味する。Cz 法による Si 単結晶成長プロセスでは、P や As などのドーパントの蒸発が知られており[34]、蒸発が固液界面付近のドーパント濃度分布に影響を与える可能性がある。しかし、表面反応や蒸発速度に関する解析に必要なパラメータの詳細が不明であるため、本研究ではドーパントの蒸発は無視した。これらのドーパント種の蒸発係数[34, 93]は、Cz 法による Si 単結晶成長プロセスで発生する酸素の蒸発速度からの推定値[94]よりも 1 桁から 3 桁低い。このことから、これらのドーパントの蒸発は、酸素の蒸発と比べて固液界面近傍の濃度分布に大きな影響を与えないと推察される。

3次元解析では、Si 単結晶と Si 融液の体積は一定とし、Si 融液の体積変化に伴うドーパントの濃縮による濃度変化は無視し、固液界面から離れたバルク融液中のドーパント濃度を融液/石英坩堝界面に境界条件として指定した。さらに、ドーパントは偏析効果によって成長中の Si 単結晶に取り込まれると仮定し、固液界面を介した結晶と融液間のドーパント種の質量収支を式(5-3)および(5-4)より計算した。

$$C_{cryst} = k_0 C_{melt_0} \quad (5-3)$$

$$F_{inc} = V_{cryst} \rho_{cryst} C_{melt_0} (1 - k_0) \quad (5-4)$$

本研究では、代表的なドーパント種である B, P, As を考慮した。偏析係数に関しては、B ($k_0 = 0.8$), P ($k_0 = 0.35$), As ($k_0 = 0.3$) の一般的な値[8]を使用した。Taishi らによって、B を高濃度に添加した場合の偏析係数は、低濃度添加の場合に比べて低くなることが報告されている[54]。そこで、本研究では、B を高濃度に添加した場合の偏析係

数 ($k_0=0.38$) [54]についても考慮した.

5.2.2 組成的過冷却の予測モデル

本研究では、固液界面近傍での組成的過冷却を予測するためのモデルを構築した. 図 5.1 に、固液界面近傍での組成的過冷却の形成を理論的に説明する模式図を示す. 図 5.1 (a)は、融液中の固液界面近傍でのドーパント濃度分布を示す. 図中の C_{cryst} は、結晶に取り込まれたドーパントの濃度、 C_{melt_0} は固液界面近傍の融液中のドーパント濃度、 C_{melt_∞} はバルク融液中のドーパント濃度をそれぞれ示す. ドーパントの偏析係数 k_0 は通常 1 より小さいため、ドーパントは固液界面から融液中に排出され、固液界面近傍に蓄積される. このため、固液界面近傍の融液中のドーパント濃度は、バルク融液中よりも高くなる. 図 5.1(b)に、Si 融液中の固液界面近傍の実際の温度 (T_{melt}) と平衡温度 (T_{eq}) の分布を示す. 平衡温度の分布は、図 5.1(a)に示すドーパント濃度分布と Si-ドーパント二元系化合物の相図における液相線から求められる. これまでの理論的な研究[40, 88]によれば、実際の温度が平衡温度より低い場合に、固液界面近傍の融液中に組成的過冷却が形成する. 本研究では、図 5.1(b)に示すように、数値解析で求めた実際の温度と平衡温度の勾配から組成的過冷却形成の可能性を評価した. このとき、実際の温度勾配(以降、温度勾配と記す)は、解析結果として得られる. 一方、平衡温度勾配は、解析で得られた固液界面近傍のドーパント濃度勾配と文献[54, 95, 96]で報告されている液相線の傾き(m)に基づいて計算される. この差は式(5-5)で表わされ、本論文では組成的過冷却勾配 (Constitutional Supercooling Gradient: CSG) と呼ぶ.

$$\eta_{CSG} = \frac{\partial T_{melt}}{\partial n} - \frac{\partial T_{eq}}{\partial n} = \frac{\partial T_{melt}}{\partial n} - m \frac{\partial C_{melt}}{\partial n} \quad (5-5)$$

式(5-5)の右辺の第 1 項と第 2 項は、それぞれ温度勾配と平衡温度勾配を表す。ここで、平衡温度勾配は、液相線の傾きに固液界面近傍のドーパント濃度勾配を乗じることによって得られる。CSG の値が負の場合に、固液界面近傍が組成的過冷却の状態であることを示す。この評価方法では、バルク融液中の実際の温度と平衡温度の差である組成的過冷却度を予測することはできないことに注意されたい。

本解析で利用した各種ドーパント種の特徴を、表 5.1 にまとめる。

表 5.1 解析に用いた各ドーパント種の平衡偏析係数、拡散係数および液相線の傾き

Dopant properties	P	B	As
Equilibrium segregation coefficient, k_0 , (-)	0.35	0.8 (0.38)	0.3
Diffusivity, D , (cm^2/s) [97]	5.1×10^{-4}	2.4×10^{-4}	3.3×10^{-4}
Slope of liquidus-line, m , ($\text{K}/\text{wt}\%$)	6.74	3.58	1.45

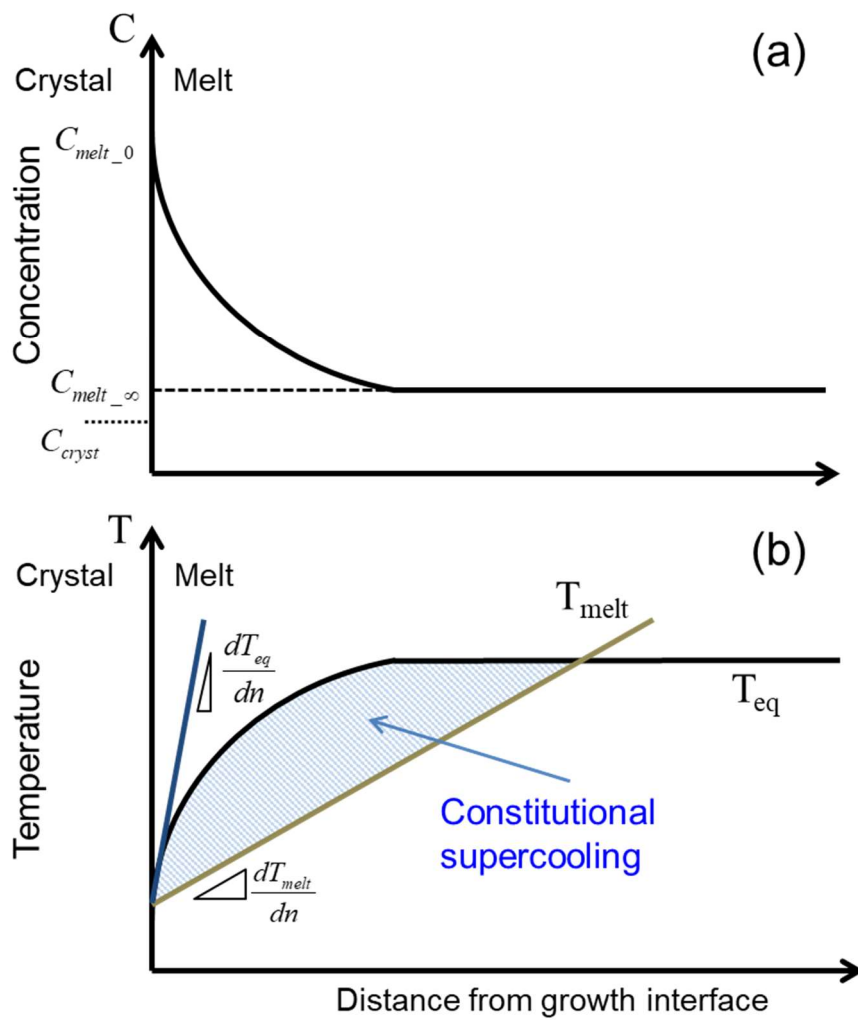


図 5.1 固液界面近傍における融液中の(a)ドーパント濃度分布, (b)実際の温度と平衡温度分布の模式図

5.2.3 解析領域と計算格子

図 5.2(a)に 2 次元軸対称定常解析に使用した Cz 炉全体の構造と計算格子を、図 5.2(b)に 3 次元非定常解析に使用した計算格子と解析で得られた温度分布を示す。Cz 炉の構造は、Yokoyama ら[98]と Kalaev ら[99]による研究報告から引用した。また、解析に使用した Si 単結晶の直径と高さは、それぞれ 300 mm と 1050 mm である。

一般的に、固液界面近傍のドーパント濃度勾配を精度良く予測するためには、固液界面近傍における濃度境界層内の計算格子を細かく作成する必要がある。本研究で使用する条件に対して、Burton-Prime-Slichter (BPS) 理論[100]を用いて見積もられた濃度境界層の厚さは約 0.38 ~0.48 mm であった。しかしながら、本研究では、計算負荷低減のために、濃度境界層に相当する固液界面近傍の融液中に対して、厚み約 1.0 mm の比較的粗い計算格子を適用した。

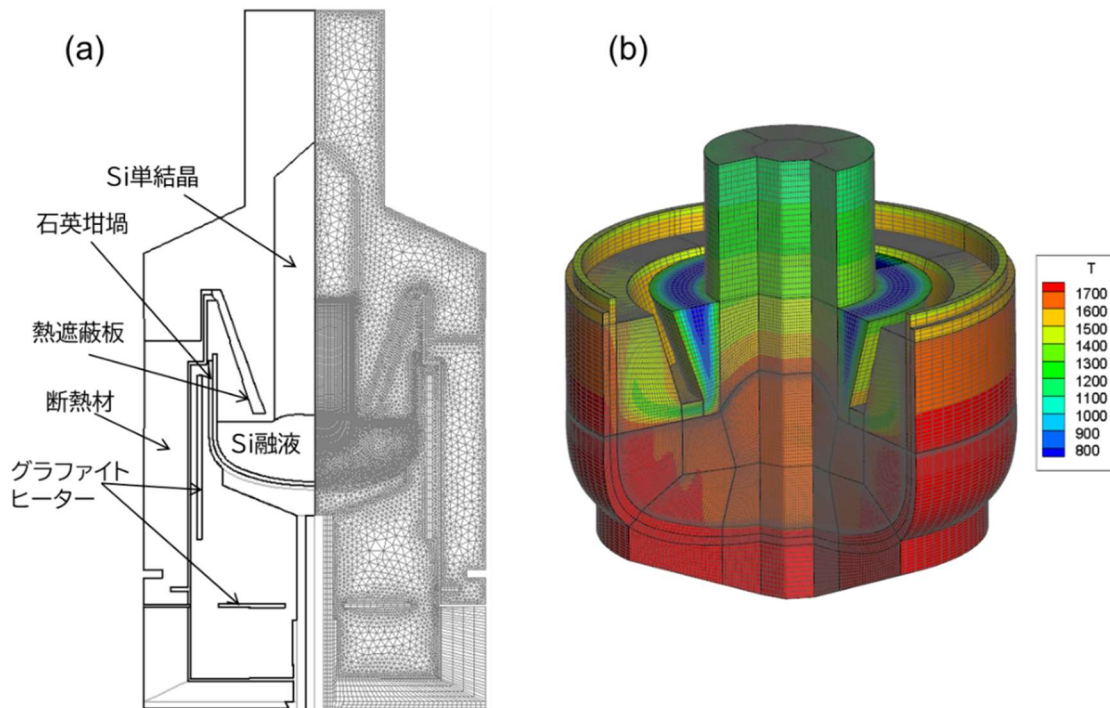


図 5.2 (a) 2 次元軸対称定常解析に使用した Cz 炉全体の構造 (左) と計算格子 (右), (b) 3 次元非定常解析で使用した計算格子と温度分布

5.2.4 解析に用いた成長条件

本研究では、まず、Pを高濃度に添加した場合の基本的な解析を行った。その後、ドーパント種、ドーパント濃度、引き上げ速度、結晶回転速度および横磁場印加が組成的過冷却に与える影響に関する解析を行った。表 5.2 に各検討項目の条件をまとめる。

表 5.2 各検討項目と解析に用いた成長条件

検討項目	基本条件	変更条件
ドーパント種	引き上げ速度：0.6 mm/min	ドーパント種： P, As, B
	結晶/坩堝回転速度：10 rpm/-7 rpm (逆回転)	
	ドーパント濃度： $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$	
	無磁場	
ドーパント濃度	引き上げ速度：0.6 mm/min	ドーパント濃度： $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3} \sim 3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$
	結晶/坩堝回転速度：10 rpm/-7 rpm (逆回転)	
	ドーパント種：P	
	無磁場	
引き上げ速度	結晶/坩堝回転速度：10 rpm/-7 rpm (逆回転)	引き上げ速度： 0.4 mm/min ~ 0.8 mm/min
	ドーパント種：P	
	ドーパント濃度： $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$	
	無磁場	
結晶回転速度	引き上げ速度：0.6 mm/min	結晶：5 rpm, 10 rpm 坩堝：-7 rpm (固定)
	ドーパント種：P	
	ドーパント濃度： $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$	
	無磁場	
磁場印加	引き上げ速度：0.6 mm/min	横磁場印加 磁場強度：0.3 T
	結晶/坩堝回転速度：10 rpm/-7 rpm (逆回転)	
	ドーパント種：P	
	ドーパント濃度： $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$	

5.3 結果と考察

5.3.1 高濃度 P 添加時の組成的過冷却の解析

高濃度の P を添加した場合の解析を行い、組成的過冷却形成の予測とその形成に関わる要因に関して考察した。図 5.3 に、引き上げ速度：0.6 mm/min, 結晶/坩堝回転速度：10 rpm/-7 rpm（逆回転）、無磁場および P 添加濃度： $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ の条件を用いた解析で得られた、固液界面直下のある瞬間の CSG 分布を示す。図中の黒線は CSG がゼロの等値線であり、青色コンターカラーの領域は CSG が負の値の領域、すなわち組成的過冷却の領域に相当する。なお、図中の赤、青、緑色の 3 つの点は、後述する CSG の時間変化を取得するためのモニタリングポイントであり、順番に固液界面中心、1/2 半径、端位置と呼ぶ。この結果から、固液界面近傍で負の CSG 分布が形成されることがわかった。また、CSG は固液界面を中心に不均一な渦状分布となっている。

CSG 分布の時間変化を分析するために、解析で得られた 30 秒間隔の CSG 分布を確認した。図 5.4(a)と(b)に、各時間における CSG 分布と、固液界面中心、1/2 半径、端位置における CSG 分布の時間変化をそれぞれ示す。これらの結果から、負の CSG 分布が固液界面全領域で瞬間的に現れることがわかる。これは、固液界面全領域で瞬間的に組成的過冷却が形成することを意味している。しかしながら、組成的過冷却が形成する頻度は固液界面中心に向かって増加している。このことから、中心付近では長い時間、組成的過冷却の状態になっていると考えられる。一方、固液界面端位置に向かって CSG が負の値になる頻度が減少し、値の変動が大きくなることが確認された。これらの CSG の瞬間的な分布や変動に関して、後述する温度分布やその変動の結果を用いて考察する。

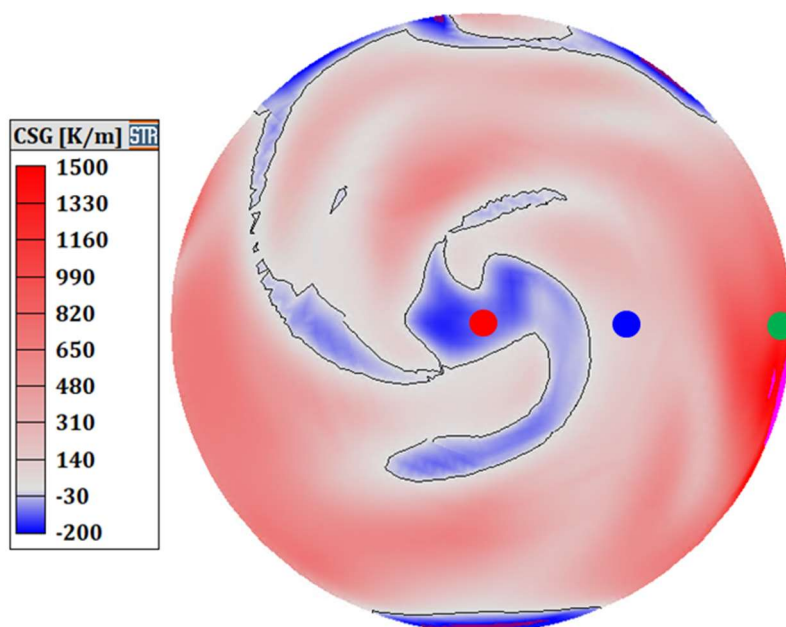


図 5.3 ある瞬間の固液界面近傍の CSG 分布（黒線は，CSG の値がゼロの等値線を示す．青色のコンターカラー領域は，CSG の負の領域を示す．）

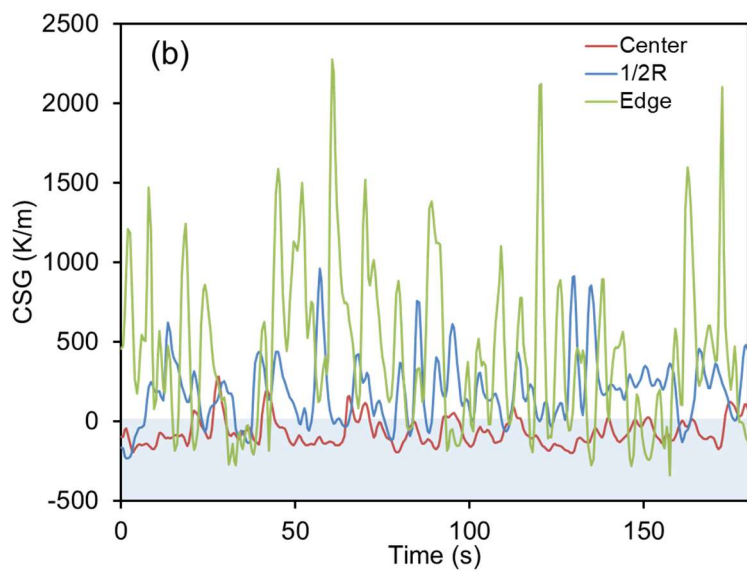
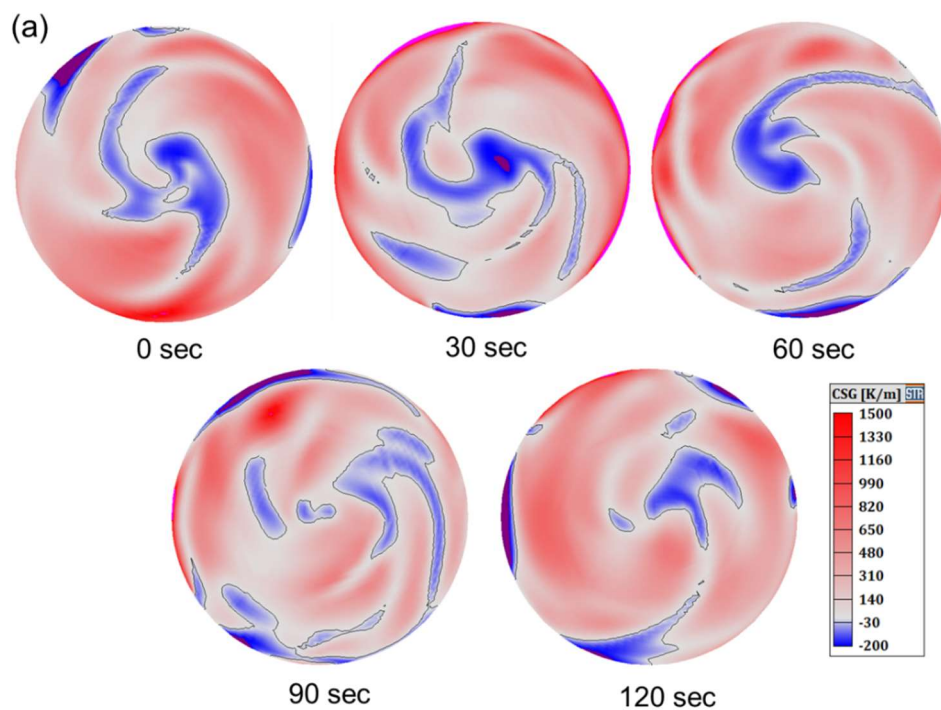


図 5.4 (a) 30 秒間隔の各時間における固液界面近傍の CSG 分布, (b)固液界面中心, 1/2 半径, 端位置における CSG の時間変化

Cz 法による Si 単結晶成長では、結晶の引き上げ速度に比べて熱輸送、対流および不純物輸送速度が大きいことから、固液界面上の状態を時間および回転平均した分布として議論できる。そこで、まず上述した CSG の時間変化を時間平均化した結果の分析を行った。図 5.5(a)と(b)に、200 秒間で時間平均した CSG 分布とその固液界面中心から端位置までの半径方向の 1 次元分布を示す。なお、図 5.5(a)中の矢印は、図 5.5(b)のプロット位置と方向を示す。これらの結果から、固液界面端から中心位置に向かって CSG が低下し、中心位置からおよそ 30 mm の範囲で CSG が負の値になることがわかる。これは、固液界面中心付近における組成的過冷却の形成およびその後のセル成長の可能性を示唆しており、過去に報告された[101]セル成長位置とも一致する。また、時間平均した CSG 分布は固液界面を中心にほぼ軸対称の分布であることがわかる。このことから、回転平均化は CSG 分布へ影響しないと考えられる。

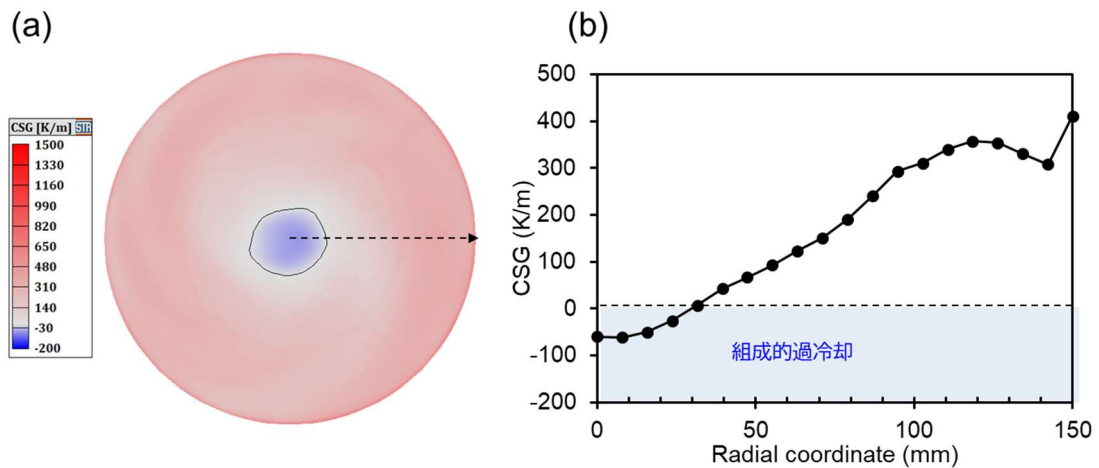


図 5.5 200 秒間で時間平均した(a)CSG 分布, (b)固液界面中心から端位置までの半径方向の CSG の分布

図 5.6 に、CSG 分布を構成する固液界面近傍の時間平均した温度勾配と平衡温度勾配分布を示す。平衡温度勾配は、固形界面端から中心位置に向かってわずかに上昇しているが、固液界面全領域でほぼ均一な分布である。一方、温度勾配は、固液界面中心に向かって著しく低下し、中心付近で平衡温度よりも低くなることがわかった。

以上の結果から、CSG の分布には温度勾配が大きく寄与していることがわかった。Cz 法による Si 単結晶成長においては、融液中の熱輸送が固液界面近傍の温度勾配に影響を与えることから、融液中の温度分布を詳細に分析した。

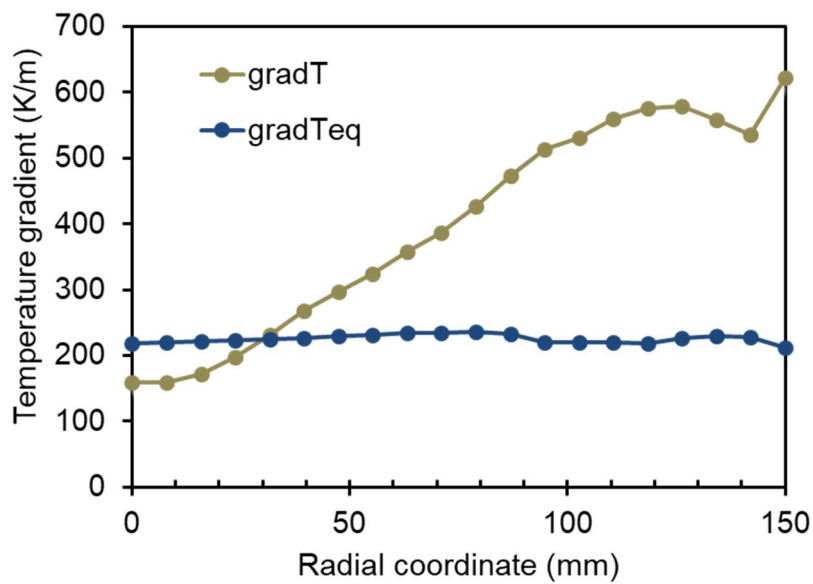


図 5.6 固液界面中心から端位置までの 200 秒間で時間平均した温度勾配 (gradT) と平衡温度勾配 (gradT_{eq}) の半径方向の分布

融液中の温度分布は、図 5.7 に示すように、融液領域中心を通る水平断面として取得した。図 5.8(a)と(b)に、ある瞬間の融液中の温度分布と時間平均した温度分布および流速ベクトル分布をそれぞれ示す。また、図 5.8(c)に、固液界面近傍の中心、1/2 半径、端位置における融液中の温度の時間変化を示す。図 5.8(a)と(b)から、固液界面直下の融液温度は固液界面中心に向かって低下することがわかる。また、流速ベクトル分布から、固液界面直下に、固液界面端から中心位置に向かう大きな渦が確認される。類似の温度分布や対流分布は、過去の数値解析を用いた研究において報告されている[102]。

以上の結果を用いて、固液界面中心に向かって固液界面近傍融液中の温度勾配が小さくなる原因に関する考察を行った。融液は抵抗加熱によって加熱された高温の坩堝に近い領域では高温であり、自然対流によって固液界面近くに輸送される。この輸送された高温の融液が、固液界面直下の渦により固液界面中心に向かって輸送される。このとき、固液界面で徐々に熱が奪われると考えられる。従って、固液界面端では温度勾配が大きくなり、中心ほど温度勾配が小さくなり、図 5.6 に示す温度勾配の分布が形成されたと考えられる。また、図 5.8(c)に示すように、固液界面端に向かうほど温度の時間変動が大きくなる。これは、端に向かうほど結晶の回転方向の移動速度が大きくなり、引きずられた融液が周囲の融液の対流と作用して強い乱流状態になったためと考えられる。また、温度勾配が CSG に大きく影響することから、この固液界面外周で見られる大きな温度の時間変動が、図 5.4(b)に示す固液界面端位置における CSG の大きな時間変動に寄与したと考えられる。

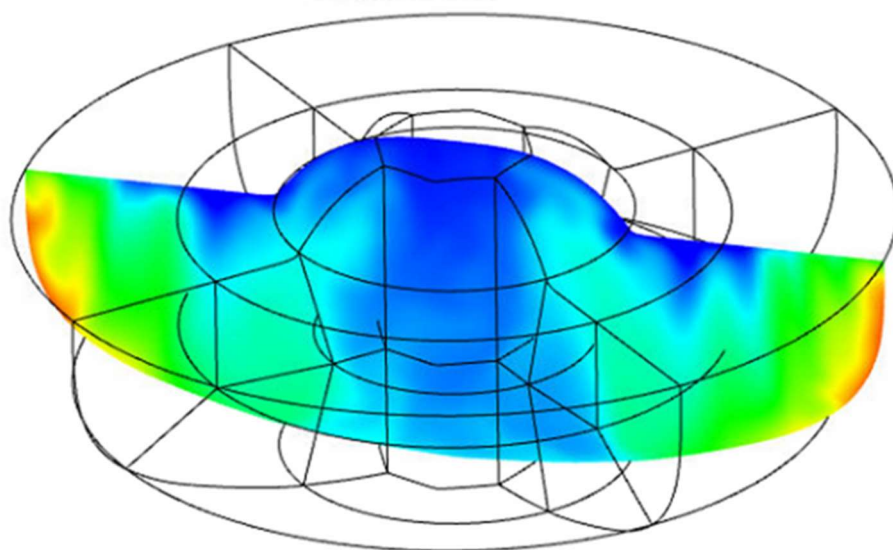


図 5.7 融液領域中心を通る水平断面上の温度分布

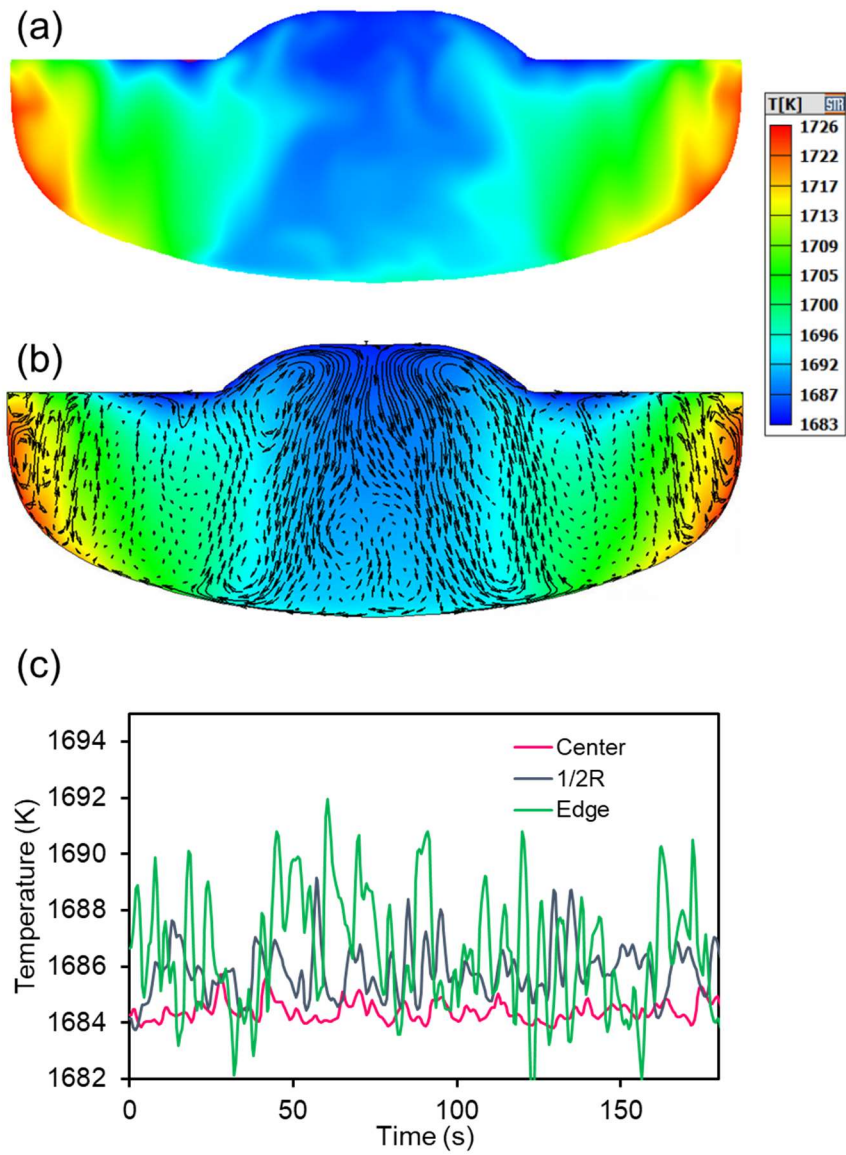


図 5.8 (a)ある瞬間の融液内の温度分布, (b)200 秒間で時間平均した融液内の温度分布と流速ベクトル分布, (c)固液界面中心, 1/2 半径, 端位置における固液界面近傍の融液中温度の時間変化

次に、平衡温度勾配分布に関する分析を行った。図 5.9 に、固液界面中心、1/2 半径、端位置における固液界面近傍からバルク融液までの鉛直方向のある瞬間の P の濃度分布を示す。図 5.10 (a)と(b)に、融液全体と固液界面近くにおける融液中の P の濃度分布および流速ベクトル分布を示す。図 5.9 から、全ての位置において固液界面近傍で P 濃度が高く、固液界面から離れたバルク融液中で濃度がほぼ一定になることが確認される。固液界面直下では、偏析により排出された P が蓄積し、濃度が高くなったと考えられる。一方、バルク融液中では、融液対流による攪拌によって均一な濃度分布が形成されたと考えられる。また、固液界面中心に向かうほど、P の濃度勾配が大きいことがわかった。これは、図 5.10 (b)に示すような固液界面端から中心位置に向かう対流によって、固液界面中心付近に P が輸送された結果と考えられる。ただし、各位置での濃度差は最大でも 1.5%程度であり、ほぼ均一な濃度分布といえる。従って、濃度勾配の大きさもほぼ均一と考えられ、図 5.6 の様な均一な平衡温度勾配分布になったと考えられる。

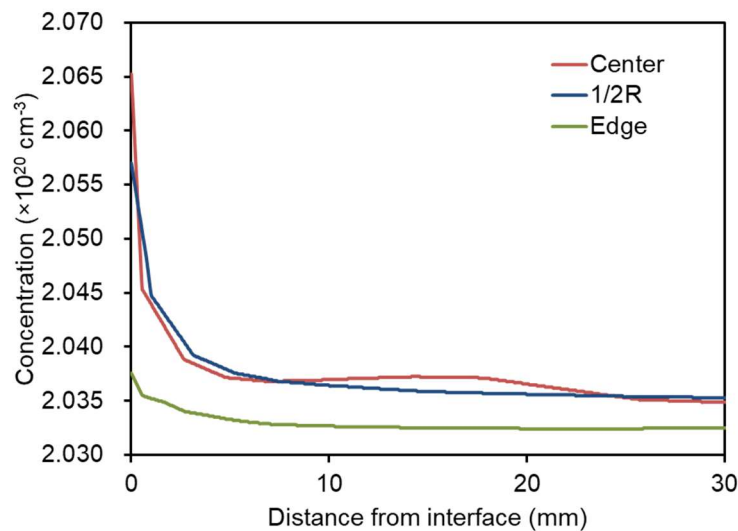


図 5.9 固液界面中心、1/2 半径、端位置における固液界面近傍からバルク融液中までの P の濃度分布

さらに、図 5.9 から、固液界面近傍において濃度勾配の大きい濃度境界層が形成されており、各点における濃度境界層の厚さは約 1.0 mm であることがわかる。ただし、5.2.3 項で述べたように、固液界面近傍に比較的粗い計算格子を適用しているため、予測された濃度境界層の厚みが過大評価されている可能性がある。

以上の結果から、Cz 法による高濃度ドーパント添加 Si 単結晶成長において、融液内の熱輸送に関連する温度分布や対流パターンが組成的過冷却の形成とその分布に大きく影響することが明らかとなった。

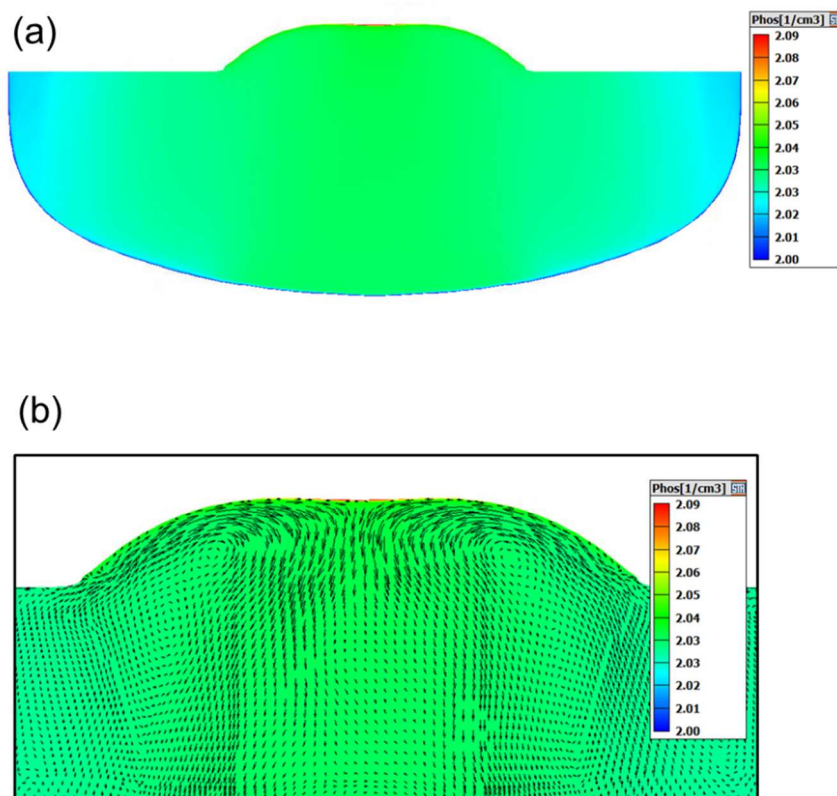


図 5.10 (a) 融液中における P の濃度分布, (b) 固液界面付近融液中における P の濃度分布および流速ベクトル分布

5.3.2 ドーパント種依存性に関する解析

組成的過冷却のドーパント種依存性を評価するため、引き上げ速度：0.6 mm/min, 結晶/坩堝回転速度：10 rpm/-7 rpm, 無磁場, およびドーパント添加濃度： $2.0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ を共通条件として、異なるドーパント種に対する解析を行った。図 5.11 (a), (b), (c), (d) に、ドーパント P, As および B を添加した場合の、ある瞬間の CSG 分布をそれぞれ示す。また、5.2.1 項で述べたように、B については、高濃度添加の場合の偏析係数 ($k_0 = 0.38$) を使用した解析も併せて行った。P, As および B ($k_0 = 0.38$) の場合は、負の CSG 分布すなわち組成的過冷却の形成が確認された。特に、P と As の場合は、固液界面の広範囲にわたって組成的過冷却が瞬間的に形成している。図 5.11 (e) に、各ドーパントの固液界面中心位置における CSG の時間変化を示す。偏析係数の低い P, As, B ($k_0 = 0.38$) の場合、組成的過冷却になる頻度が高いことがわかる。一方、偏析係数の高い B ($k_0 = 0.8$) は、全時間で組成的過冷却は形成されなかった。図 5.12(a), (b), (c), (d) は、P, As, B ($k_0 = 0.8$) , B ($k_0 = 0.38$) の場合の時間平均した CSG 分布を示す。P と As の場合、固液界面中心付近が組成的過冷却の状態になることがわかった。一方、偏析係数が As や P よりも大きい B に関しては、組成的過冷却の形成は見られなかった。

本解析では、ドーパント種が熱輸送や対流計算に影響しないと仮定していることから、全てのドーパント種に対して同じ温度勾配が CSG の計算に用いられる。すなわち、ドーパント種間の固液界面近傍の濃度勾配つまり平衡温度勾配の違いが組成的過冷却の分布に影響を与える。式(5-4)から、固液界面から排出されるドーパントの質量流束は、偏析係数と拡散係数に依存する。従って、これらの各ドーパント種固有の特性の違いが、固液界面近傍の濃度勾配つまり平衡温度勾配の違いとして CSG 分布に影響したと考えられる。本解析では、平衡偏析係数が小さいほど組成的過冷却が形成しやすい傾向を示したが、P と As では逆転していることがわかる。これは、P の液相線傾きと拡散係数の比が As のそれらより大きいためと考えられる。

本解析で得られた組成的過冷却形成のドーパント種依存性は、前述した理論モデルの傾向と一致する。このことから、本解析モデルの結果は定性的に妥当と考えられる。

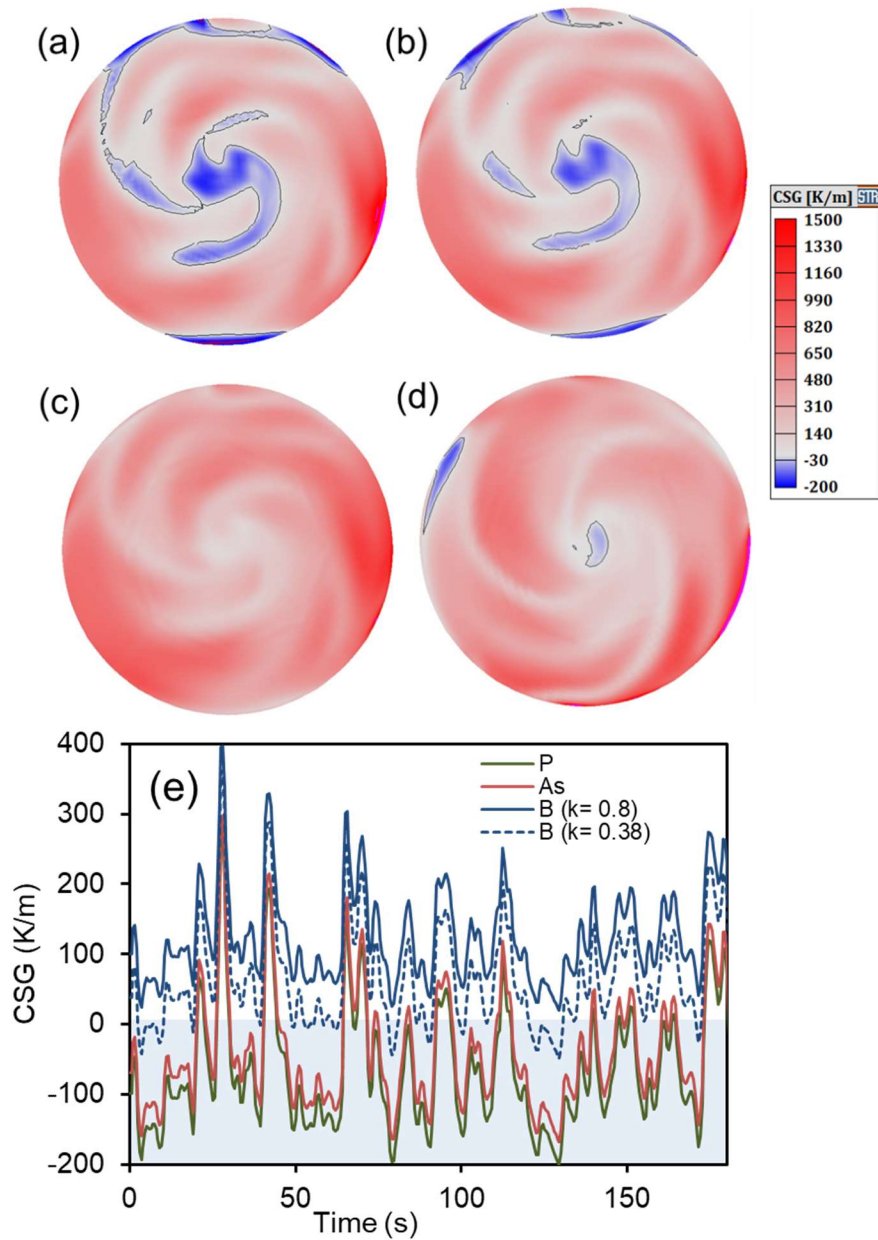


図 5.11 (a) P, (b) As, (c) B ($k_0 = 0.8$), (d) B ($k_0 = 0.38$)を添加した場合の、ある瞬間の CSG 分布, (e) 各ドーパントの中心位置における CSG の時間変化

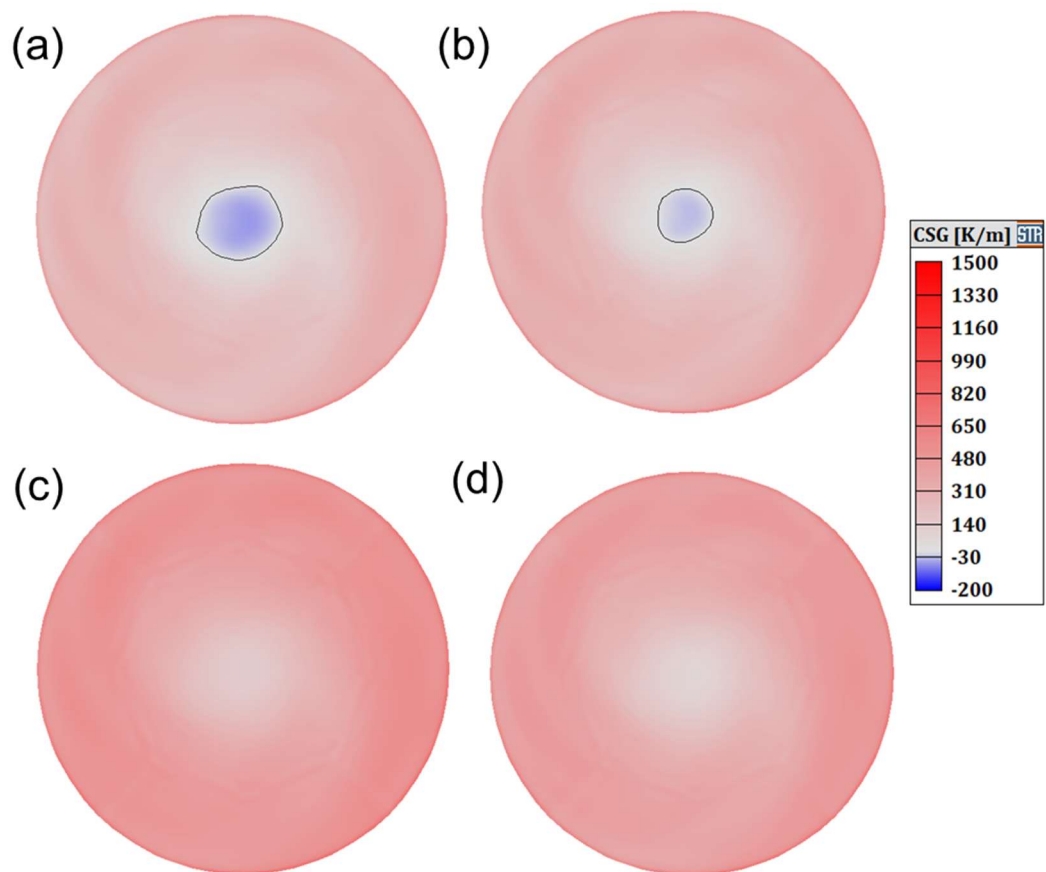


図 5.12 ドーパント種(a)P, (b)As, (c)B ($k_0=0.8$), (d)B ($k_0=0.38$)を添加した場合の, 200 秒間で時間平均した CSG 分布

5.3.3 ドーパント濃度依存性に関する解析

組成的過冷却のドーパント濃度依存性を評価するため、引き上げ速度：0.6 mm/min, 結晶/坩堝回転速度：10 rpm/-7 rpm, 無磁場, ドーパント種：P を共通条件として、ドーパント濃度を変えた解析を行った。解析に用いた P の濃度は、境界条件として融液と坩堝の界面に対して与えた。図 5.13 (a), (b), (c) に、P の濃度が 1×10^{20} , 2×10^{20} および $3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ における 200 秒間で時間平均した CSG 分布をそれぞれ示す。最も低い濃度である $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ では、負の CSG 分布は確認されなかった。これは、この濃度で組成的過冷却が形成しないことを意味する。一方、 2×10^{20} と $3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ の濃度では、固液界面中心付近で組成的過冷却の形成が確認された。さらに、この領域が、P 濃度の上昇に伴い拡大することが確認された。図 5.13 (d)は、固液界面中心から端位置までの半径方向の各濃度における温度勾配と平衡温度勾配の分布を示す。濃度の増加に伴って平衡温度勾配が増加し、 $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以上の濃度で温度勾配よりも大きくなることがわかる。この結果より、平衡温度勾配が温度勾配より大きくなることによって、組成的過冷却の範囲が拡大することがわかった。

本解析では、ドーパント濃度が熱輸送や対流の計算に影響しないと仮定していることから、各濃度に対して同じ温度勾配が CSG の計算に用いられる。すなわち、ドーパント濃度の違いによる固液界面近傍の平衡温度勾配の違いが組成的過冷却の分布に影響を与えた。式(5-4)から、固液界面から排出される P の質量流束は、P 濃度の増加とともに大きくなることがわかる。これは、固液界面近傍のドーパント濃度勾配が大きくなることを意味する。従って、ドーパント濃度の増加に伴う固液界面近傍における濃度勾配の増大が、固液界面近傍の平衡温度勾配の増大と組成的過冷却の形成に影響を与えたと考えられる。

本解析で得られた組成的過冷却形成のドーパント濃度依存性は、前述した理論モデルの傾向と一致する。このことから、本解析モデルの結果は定性的に妥当と考えられる。

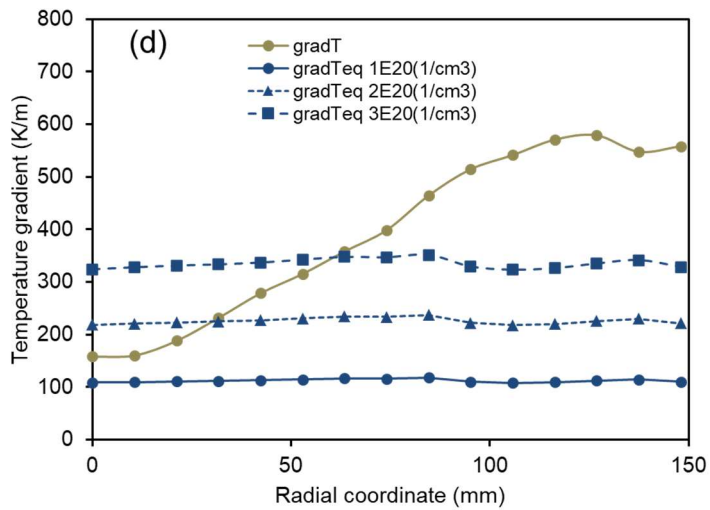
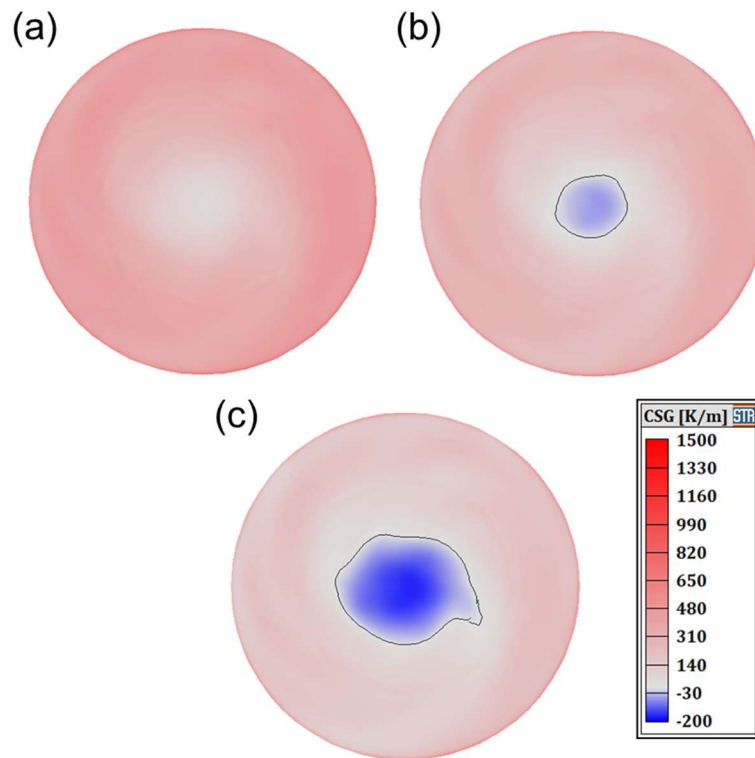


図 5.13 (a) $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, (b) $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, (c) $3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ の P 添加濃度における 200 秒間で時間平均した CSG 分布, (d) 各濃度における固液界面中心から端位置までの時間平均した温度勾配と平衡温度勾配の半径方向の分布

5.3.4 引き上げ速度依存性に関する解析

組成的過冷却の引き上げ速度依存性を評価するため、結晶/坩堝回転速度：10 rpm/-7 rpm, 無磁場, ドーパント添加濃度： $2.0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ およびドーパント種：P を共通条件とし、引き上げ速度を変えた解析を行った。本解析では、引き上げ速度 0.4 mm/min, 0.6 mm/min および 0.8 mm/min の条件を扱った。図 5.14 (a), (b), (c) に、各引き上げ速度における時間平均した CSG 分布を示す。引き上げ速度が 0.4 mm/min の場合は、組成的過冷却の領域は確認されなかった。一方、引き上げ速度 0.6 mm/min と 0.8 mm/min の場合は、固液界面中心付近で負の CSG 分布、すなわち組成的過冷却が確認された。さらに、引き上げ速度の上昇に伴い、固液界面中心付近における組成的過冷却領域の拡大と CSG 値の低下が確認された。以上の結果から、組成的過冷却の分布は、結晶の引き上げ速度に強く依存することがわかる。

図 5.14 (d)は、固液界面中心から端位置までの半径方向の温度勾配と平衡温度勾配の時間平均分布を示す。引き上げ速度の上昇に伴って温度勾配が小さくなる一方で、平衡温度勾配が大きくなることがわかる。一般に、高い引き上げ速度は、Cz 炉内に投入するヒーターパワーを低下させることで実現される。従って、引き上げ速度を上げた場合、温度の低い融液が固液界面近傍に入ることにより温度勾配が低下したと考えられる。式 (5-4)から、引き上げ速度、すなわち固液界面での成長速度の低下により、固液界面から排出されるドーパントの質量流束が低下することがわかる。この質量流束の低下は、固液界面近傍の濃度勾配の低下につながる。この濃度勾配の低下によって、平衡温度勾配が低下したと考えられる。また、温度勾配や平衡温度勾配の分布の形が、引き上げ速度の違いによって異なることがわかる。これは、引き上げ速度の違いにより固液界面の形状が変わり、融液の対流に影響したためと考えられる。

本解析で得られた組成的過冷却の引き上げ速度依存性は、前述した理論モデルの傾向と一致する。このことから、本解析モデルの結果は定性的に妥当と考えられる。

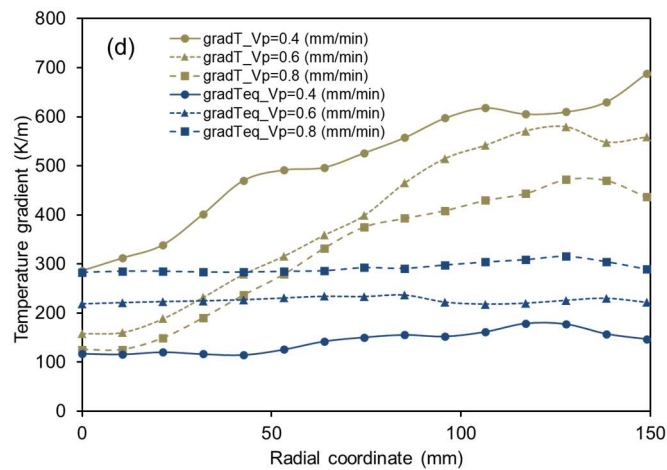
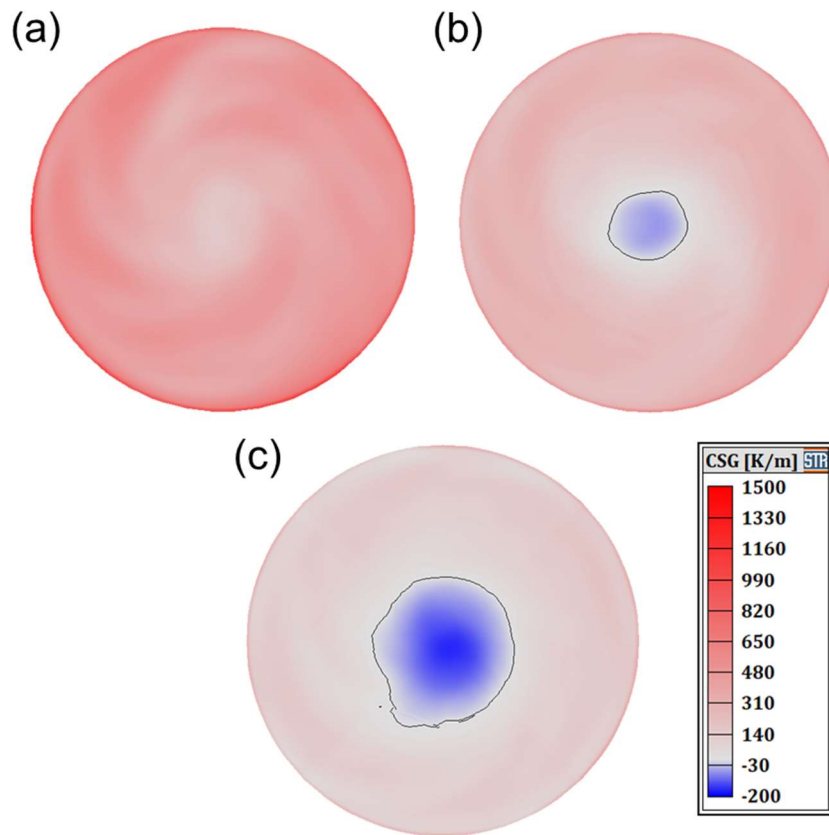


図 5.14 引き上げ速度 (a) 0.4 mm/min, (b) 0.6 mm/min, (c) 0.8 mm/min における 200 秒間隔の時間平均した CSG 分布, (d) 各引き上げ速度における固液界面中心から端位置までの時間平均した温度勾配と平衡温度勾配の半径方向の分布

5.3.5 結晶回転速度の効果に関する解析

これまでの結果から、Cz法によるSi単結晶成長プロセスにおいて、ドーパント濃度が低いほど、あるいは引き上げ速度が低いほど組成的過冷却の形成が著しく抑制されることが示された。しかしながら、これらの条件は、基板に要求される電気的特性や製造コストの観点から好ましいとは言えない。特定のドーパント濃度と引き上げ速度に対して、組成的過冷却を抑制する方法として、次の二通りの方法が挙げられる。1) 固液界面近傍における融液中の温度を上昇させ、温度勾配を上げる。2) 固液界面近傍の融液中に蓄積されたドーパント濃度を低下させ、平衡温度勾配を下げる。結晶回転速度は、Cz法によるSi単結晶成長プロセスにおいて、融液対流を変化させることで温度とドーパント濃度分布を制御する有効な成長パラメータの一つである[103-105]。そこで、本研究では、結晶回転速度の組成的過冷却への影響を検討するため、引き上げ速度:0.6 mm/min, 坩堝回転速度: -7 rpm, 無磁場, ドーパント種:P およびドーパント添加濃度: $2.0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ を共通条件として、結晶回転速度を変えた解析を行った。図 5.15(a)と(b)に、結晶回転数を 10 rpm と 5 rpm とした場合の固液界面近傍の時間平均したCSG分布を示す。結晶回転速度が小さいほど、負のCSG分布の領域と強度が大きくなることがわかる。また、これまでの結果と同様に、固液界面中心に軸対称状の分布となっている。図 5.15(c)に、各回転速度における固液界面中心から端位置までの半径方向の時間平均した温度勾配と平衡温度勾配の1次元分布を示す。結晶回転速度が高いほど温度勾配が大きくなり、平衡温度勾配は小さくなることがわかる。このことから、結晶回転速度が高いほどCSGの値が高くなり、組成的過冷却の領域が小さくなる。

以上の結果より、結晶回転速度を高くすることによって、組成的過冷却を抑制できると期待される。このような結晶回転速度の温度勾配と平衡温度勾配への影響に関して、固液界面直下の融液中の温度分布、Pの濃度分布、対流パターンの解析結果をもとに考察を行った。

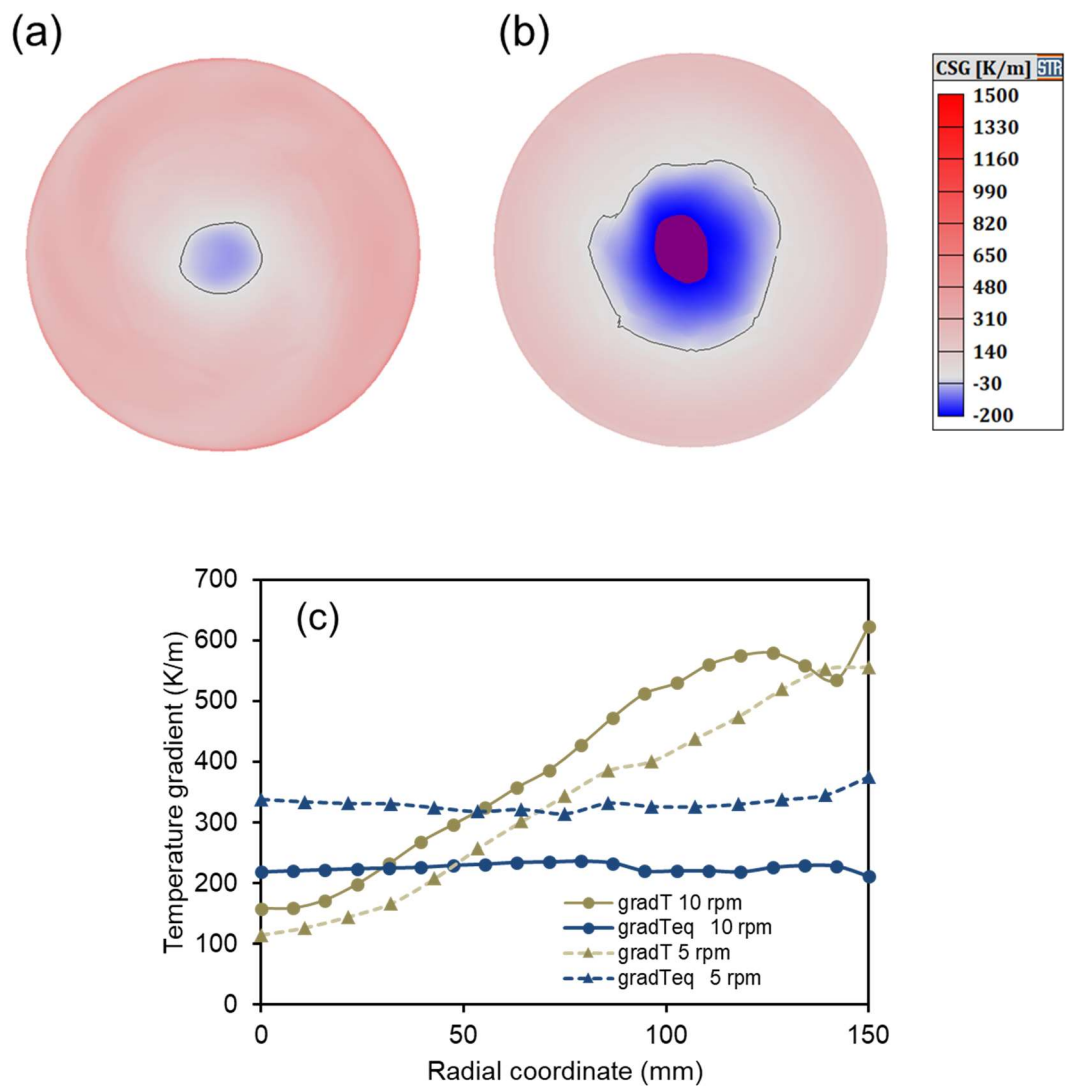


図 5.15 結晶回転速度 (a) 10 rpm, (b) 5 rpm における 200 秒間隔の時間平均した CSG 分布, (c) 各回転速度における固液界面中心から端位置までの時間平均した温度勾配と平衡温度勾配の半径方向の分布

まず、結晶回転速度の温度勾配への影響に関して考察する。図 5.16(a)と(b)に、結晶回転速度が 10 rpm と 5 rpm の場合における固液界面付近融液中の温度分布と対流パターン（流線）を示す。また、固液界面中心、1/2 半径、端位置における固液界面近傍からバルク融液中までの鉛直方向の時間平均した温度分布を図 5.17 に示す。図 5.17 から、回転速度が低い場合よりも回転速度が高い方が、各位置における温度勾配が大きい。これは、図 5.16(a)に示すように、高回転速度によって高温領域の融液が固液界面近傍に引き寄せられたためである。次に、結晶回転速度の平衡温度勾配への影響に関して考察する。図 5.18 は、各回転速度における固液界面中心から端位置までの半径方向の融液中の P の濃度分布を示す。高回転速度の場合、P の濃度が低下することがわかる。これは、高回転速度により固液界面近傍に強い強制対流が発生し、固液界面近傍に蓄積されたドーパントがバルク融液中に排出されたためと考えられる。この固液界面での P の濃度低下によって、固液界面近傍の濃度勾配が低下し、その結果、平衡温度勾配が低下したと考えられる。

以上の結果から、結晶回転速度を上げることによって、組成的過冷却の形成を抑制できることがわかった。しかし、結晶の回転速度は、結晶品質に関わる固液界面形状や酸素の濃度分布にも影響を与えることから、慎重に決定する必要がある。結晶回転速度以外に、坩堝回転速度、Ar ガスの流量、グラファイトヒーターの位置および Cz 炉の構造なども融液の対流に影響を与える可能性があることから[106, 107]、これらの要因の組成的過冷却の形成に対する影響は今後の研究課題である。

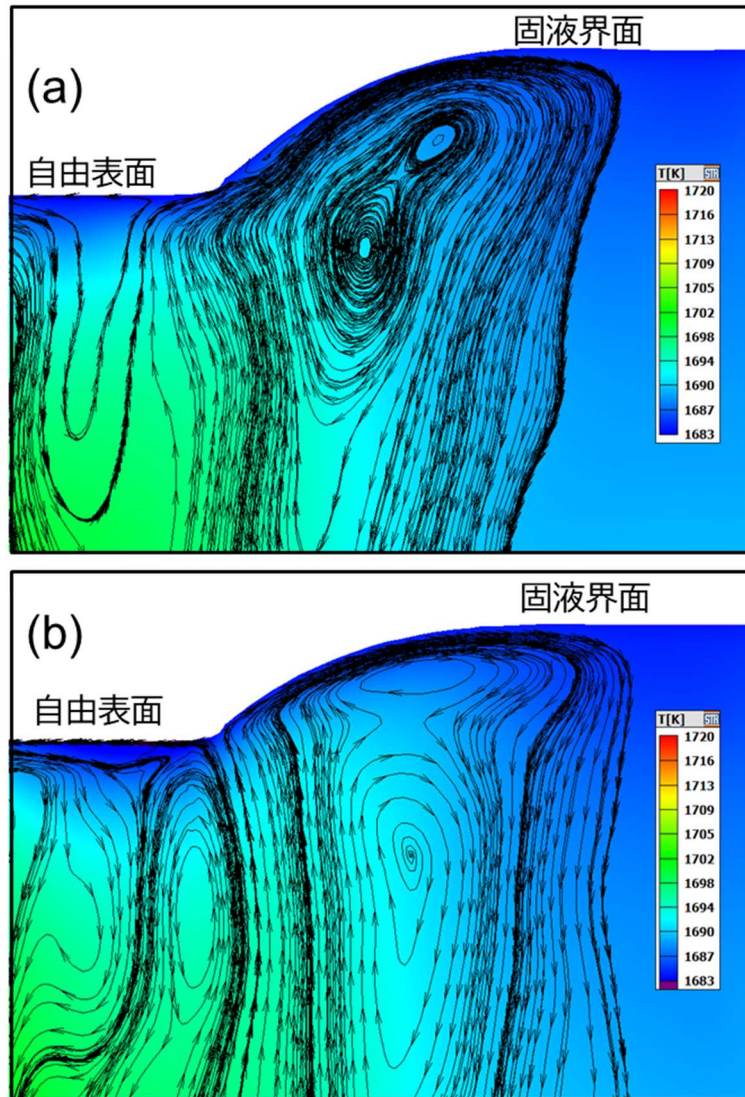


図 5.16 結晶回転速度(a)10 rpm と(b)5 rpm における，固液界面付近融液中の温度分布
および流線

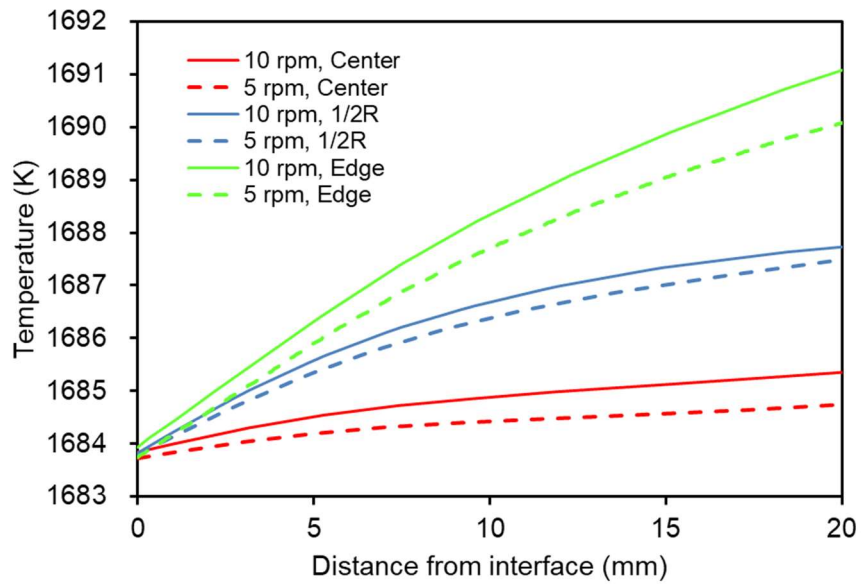


図 5.17 各結晶回転速度における，固液界面中心，1/2 半径，端位置での固液界面近傍からバルク融液までの 200 秒間で時間平均した温度分布

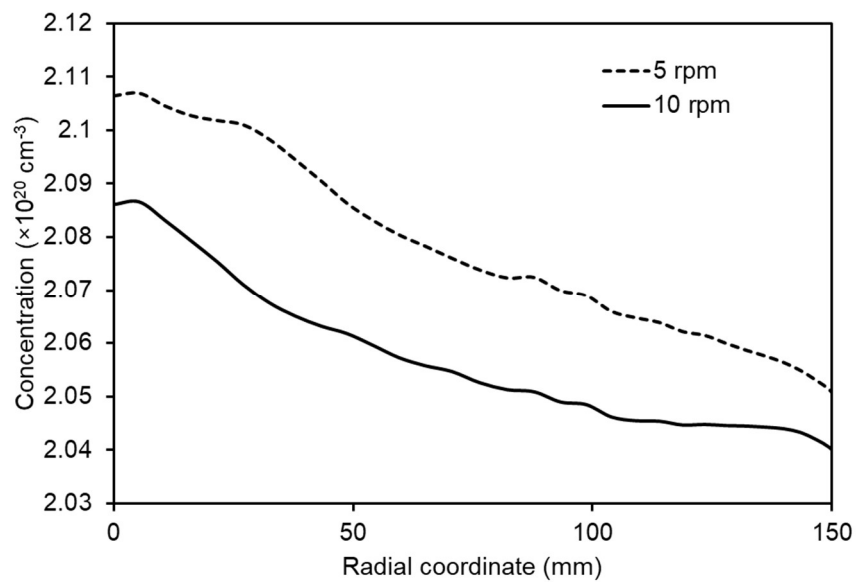


図 5.18 各結晶回転速度における固液界面近傍融液中の中心から端位置までの半径方向の P の濃度分布

5.3.6 横磁場印加の効果に関する解析

Si 単結晶の製造では、融液対流の制御のために横磁場印加を代表とする磁場印加法が適用されている[10]。従って、磁場印加の組成的過冷却への影響を解析することは、産業上も重要な課題と考えられる。本項では、組成的過冷却形成に対する横磁場印加の効果に関して述べる。

組成的過冷却に対する横磁場印加の影響を検討するために、引き上げ速度：0.6 mm/min、結晶/坩堝回転速度：10 rpm/-7 rpm、ドーパント添加濃度： $2.0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ およびドーパント種 P を共通条件として解析を行った。印加する横磁場の強さは 0.3 T とし、横方向に一様な分布と仮定した。また、横磁場印加の効果を確認するために、横磁場印加有無の条件での解析結果の比較を行った。図 5.19(a)と(b)に、横磁場印加有無の条件における CSG 分布をそれぞれ示す。なお、図中の矢印は磁場の向きを示す。また、図 5.20 に、横磁場印加有りとなしの場合における固液界面中心を通る水平方向の CSG 分布の 1 次元分布を示す。これより、磁場印加無しの条件では、固液界面中心に対して軸対称な分布となることがわかる。一方、横磁場印加有りの条件では、磁場の方向に垂直な方向に対してほぼ線対称な分布になることがわかる。図 5.21 に、横磁場印加有無の条件における、固液界面中心から端位置までの水平方向の温度勾配と平衡温度勾配の分布を示す。横磁場印加有りの条件では、温度勾配は固液界面の中心付近で大きく、端に向かうほど小さくなって、再度大きくなることがわかる。一方、平衡温度勾配はほぼ一様である。

以上の結果から、横磁場印加有りの場合、特異的な温度勾配が組成的過冷却分布に寄与していることがわかる。そこで、本研究では、磁場印加の温度勾配分布に与える影響に関して検討した。温度勾配は、融液対流の変化によるものと考えられるため、横磁場印加の対流および熱輸送に与える影響について検討した。図 5.22(a), (b), (c)に、横磁場を印加した場合の対流の流線を示す。図中の矢印は磁場の向きを示す。磁場の方向に対

して垂直に見ると、対向する2つの大きな渦が固液界面中心に対して線対称に形成されている(図 5.22(c))。図 5.22 に示した対流は、横磁場を印加したときの数値解析で予測される典型的な対流パターンであり、横磁場印加によって発生するローレンツ力による対流抑制に起因する[12, 26]。このような線対称の対流構造が、固液界面近傍の温度勾配分布に影響を与えたと考えられる。そこで、融液の各断面での温度分布と対流パターンを確認した。図 5.23(a), (b)に、磁場方向に対して融液中心を通る水平断面と垂直断面での融液中の温度分布と流速ベクトルをそれぞれ示す。磁場方向に水平の断面(図 5.23(a))では、融液上部から下部への流れが形成される。これは、後述する磁場方向に垂直な断面で観測される渦の下降流に相当する。したがって、磁場方向に対して水平方向においては、高温坩堝側からの熱輸送が小さいと考えられる。一方、磁場方向に垂直の断面(図 5.23(b))では、高温の坩堝付近から固液界面直下の領域に向かう大きな渦が形成されることがわかる。この渦によって、高温の融液が固液界面近傍に輸送されたと考えられる。さらに、固液界面直下で中心から端方向に流れる小さい上昇流の渦が固液界面直下に形成されていることが確認される(図 5.23(b))。この渦によって、輸送されてきた高温の融液が固液界面の中心に入り、固液界面中心付近の温度勾配の上昇に寄与したと考えられる。しかしながら、図には載せていないが、組成的過冷却が予測される位置では、この上昇流の渦は確認されなかった。それゆえ、固液界面への熱輸送が不十分となり組成的過冷却が形成されたと考えられる。

これまでの結果から、横磁場印加による組成的過冷却の抑制について、その可能性を検討した。図 5.19 に示したように、横磁場を印加した場合の負の CSG 分布は線対称のため、回転平均化による負の CSG 分布の消失が期待される。図 5.24 に、磁場印加した場合の回転平均した CSG 分布を示す。この結果から、固液界面全領域で CSG が正の分布となることがわかった。このことから、横磁場印加法は、組成的過冷却抑制のための有効な方法であると考えられる。ただし、固液界面の広い範囲で CSG の値が低いこと

から、条件によっては逆に組成的過冷却になりやすい可能性がある。

本研究では横磁場印加により線対称の二つの渦が確認されたが、一つの渦が形成されるという数値解析を用いた研究結果が報告されている[98]。このことから、横磁場印加の組成的過冷却の影響に関しては、今後さらなる研究が必要である。

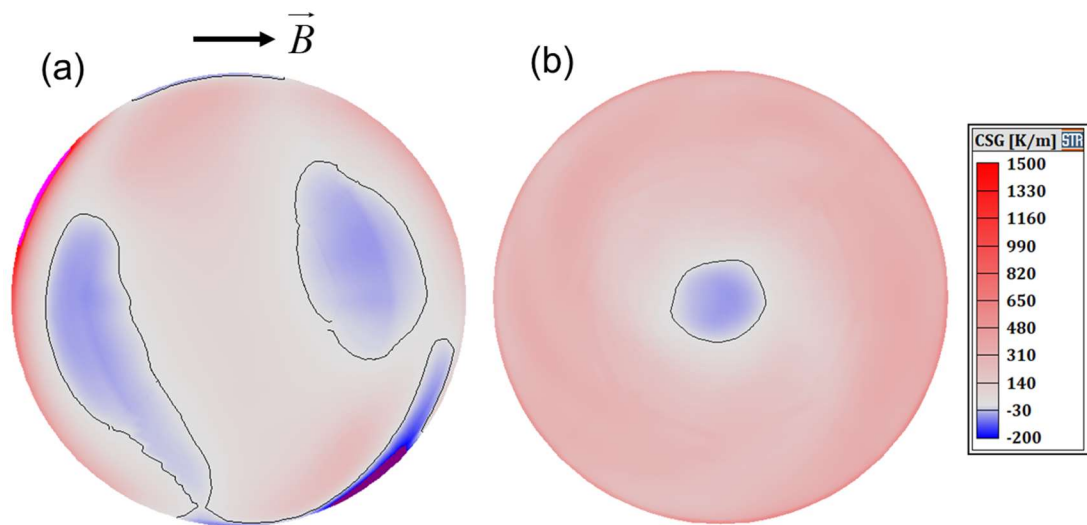


図 5.19 横磁場印加(a)有り, (b)無しの場合の時間平均した CSG 分布

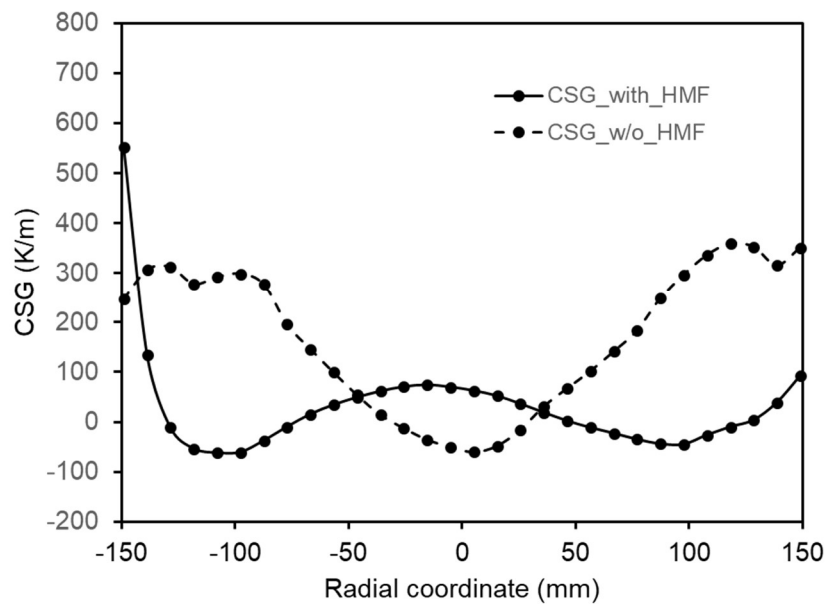


図 5.20 横磁場印加有り無しの場合の水平方向の CSG の分布

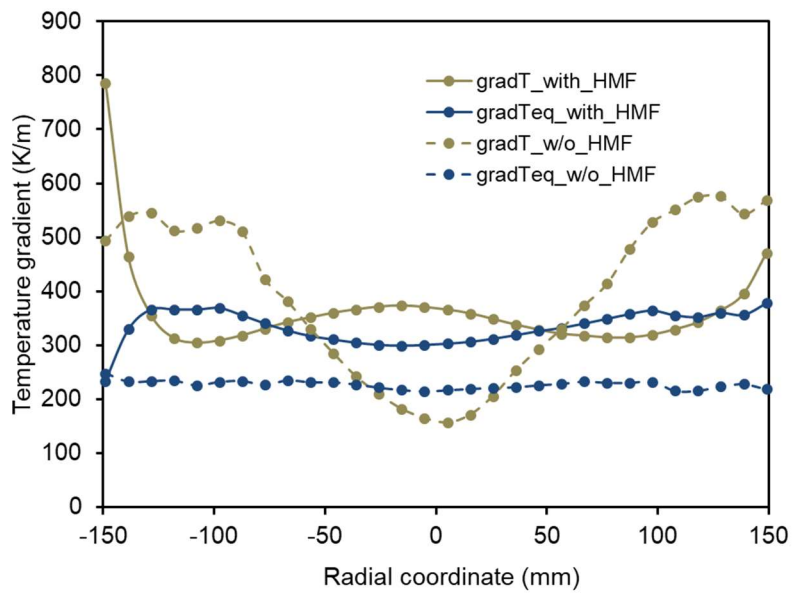


図 5.21 横磁場印加有り無しの場合の水平方向の温度勾配と平衡温度勾配の分布

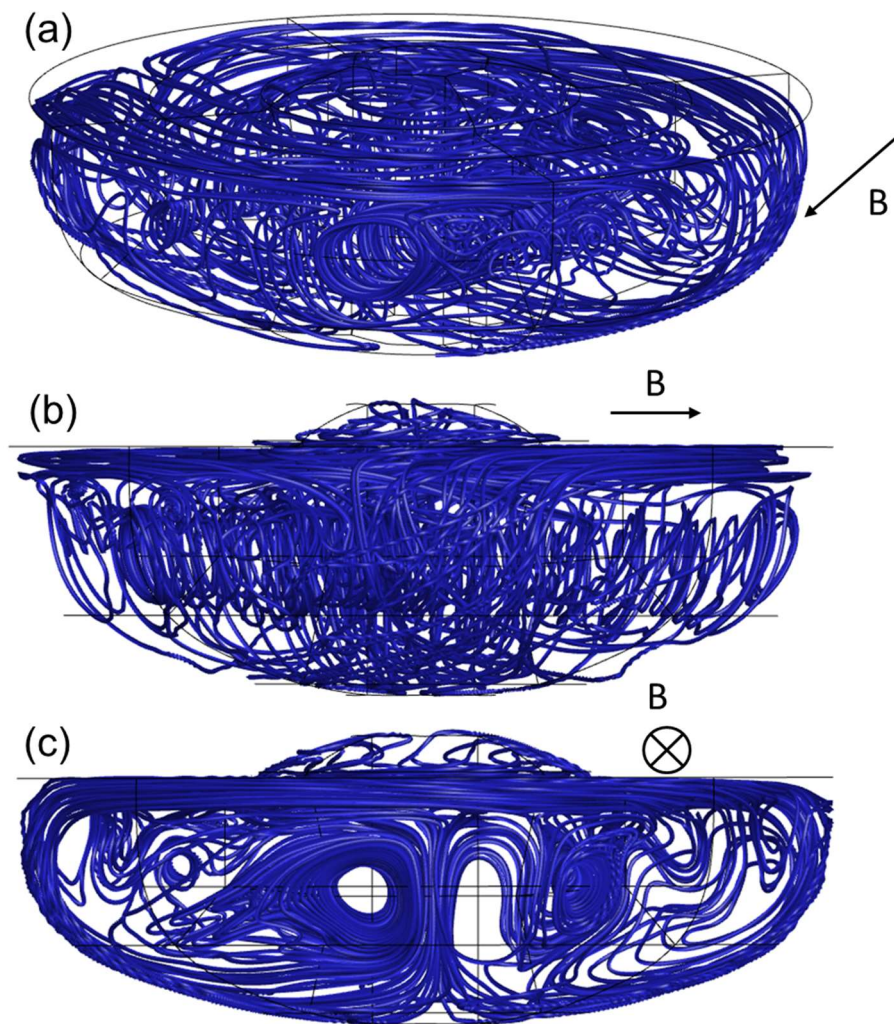


図 5.22 横磁場印加した場合の(a)俯瞰した、(b)磁場方向に水平、(c)磁場方向に垂直方向からみた融液中の流線

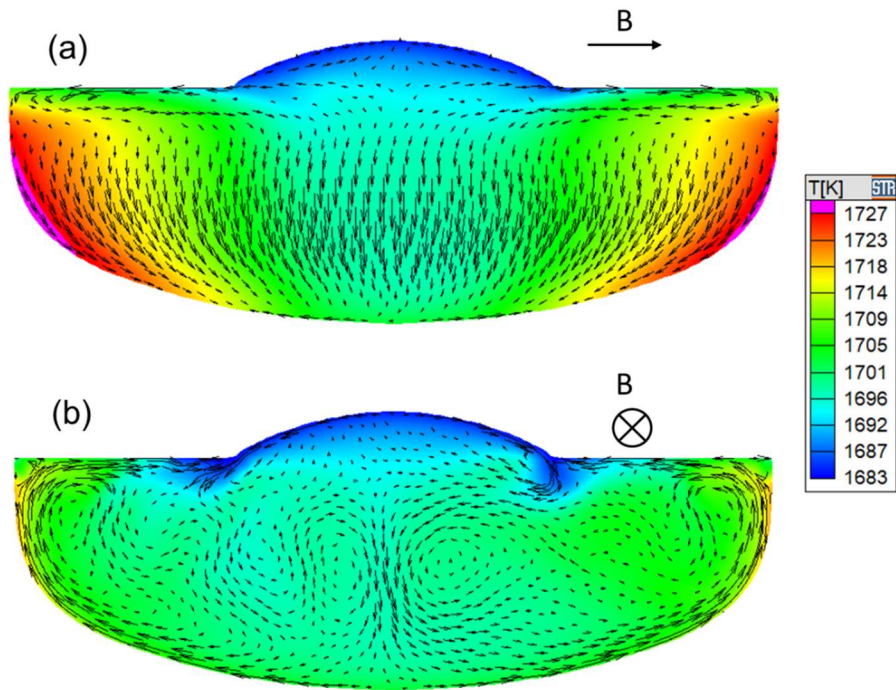


図 5.23 横磁場印加した場合の磁場方向に(a)水平断面、(b)垂直断面の融液中における温度分布と流速ベクトル分布

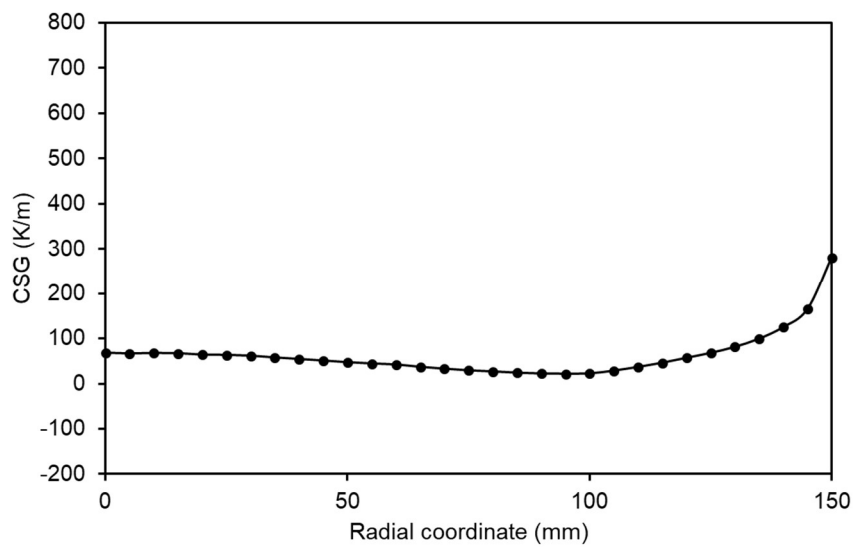


図 5.24 回転平均した半径方向の CSG 分布

5.4 組成的過冷却の抑制に関する提言

前述したように、低濃度のドーパント添加や低引き上げ速度によって、組成的過冷却の形成を容易に抑制できる。しかしながら、これらの条件は、Si ウェーハに要求される電気的特性や製造のコストパフォーマンスの観点から好ましくない。

本研究から、固液界面近傍における融液中の温度勾配分布が、組成的過冷却の形成において重要であることが示された。このことから、固液界面近傍における融液中の温度勾配の制御が、組成的過冷却の抑制に効果的であると考えられる。そこで、固液界面近傍の温度勾配を大きくすることに着目し、組成的過冷却を抑制する方法を以下のように提言する。

(1)結晶からの抜熱促進：固液界面近傍における融液中の温度勾配を大きくするには、融液から固液界面付近に入る熱流束を大きくする必要がある。ある引き上げ速度での固液界面の熱収支を考えた場合、固液界面から結晶に逃げる熱流束を大きくすれば、ヒーターパワーを上げて、融液から固液界面に入る熱流束を大きくし、温度勾配を大きくできる。結晶からの抜熱を促進させる方法としては、熱遮蔽板の改良や結晶上部に水冷ジャケットを設置するなどの方法[108]があり、この様な方法により組成的過冷却を抑制できることが期待される。

(2)底面ヒーターパワーの最適化：本研究から、対流構造に起因する固液界面中心付近の温度勾配の低下が、固液界面中心付近の組成的過冷却形成に寄与することが示された。従って、融液中の対流の制御が組成的過冷却の抑制に有効である。例えば、次の方法が考えられる。固液界面直下の坩堝の温度を上げることによって、坩堝底から固液界面中心に向かう上昇流をつくる。この上昇流によって、固液界面中心付近への熱流束（温度勾配）を上げ、固液界面中心の組成的過冷却を抑制できると考えられる。

なお、これらの方法は、Si 単結晶の品質に関わる結晶内の固液界面形状、熱応力、点欠陥分布などにも影響する可能性があることから、慎重に検討する必要がある。

5.5 結言

本研究では、偏析効果を含む Si 融液中のドーパントの輸送、熱輸送および対流を考慮した 3 次元非定常解析に基づく組成的過冷却の形成を予測する新しい解析モデルを構築した。本解析モデルを用いて、組成的過冷却分布の形成メカニズムに関する基本的な検討を行った。その結果、固液界面近傍における融液中の温度勾配分布が、組成的過冷却の形成および分布に大きく寄与することが明らかとなった。さらに、組成的過冷却形成の引き上げ速度、ドーパント種、ドーパント濃度の依存性に関する解析を行い、その結果を通じて本解析モデルを評価した。これらの条件での組成的過冷却形成の依存性は、理論モデルから得られる依存性と一致しており、本解析モデルの妥当性が示された。

最後に、組成的過冷却に対する結晶回転速度や横磁場印加の効果に関する解析を行い、組成的過冷却を抑制する方法に関する検討を行った。結晶回転速度に関する解析では、回転速度が高いほど、固液界面近傍融液中の温度勾配が大きくなるとともに、平衡温度勾配が小さくなることがわかった。これにより、高回転速度ほど、組成的過冷却が抑制されることが明らかとなった。横磁場印加の解析では、横磁場印加により融液内の対流構造が変化し、線対称の CSG 分布が形成され、回転平均をとると組成的過冷却の領域が消失することがわかった。また、本解析で得られた知見をもとに、組成的過冷却を抑制する方法に関して提言を行った。

第 6 章 高濃度 B 添加 Cz 法 Si 単結晶成長時の組成的過冷却に関する数値解析とその評価

6.1 緒言

第 5 章では、本研究で構築した Cz 法による高濃度ドーパント添加 Si 単結晶成長時の組成的過冷却を予測するための数値解析モデルについて述べた。また、本解析モデルを使用した組成的過冷却形成のドーパント種、ドーパント濃度、引き上げ速度の依存性について評価した。さらに、結晶回転速度および横磁場印加の組成的過冷却への影響に関する解析を通じて、組成的過冷却を抑制する方法に関する検討を行った。

さて、高濃度ドーパント添加 Si 単結晶の品質向上が求められる中で、本解析モデルの精度を定量的に評価することは工業的に重要である。そこで、本章では、小型 Cz 実験炉を用いて高濃度 B 添加 Si 単結晶を成長させ、結晶内に形成されたセル成長の観測結果を用いて本解析モデルの評価を行った。使用した B は一般的に半導体デバイスの P 型 Si ウェーハに利用されるドーパント種であり、本研究で得られた結果は解析モデルの評価のみならず工業的にも有益と考えられる。

セル成長は組成的過冷却によって誘発されることから、実験で観測されたセル成長領域を解析モデル評価のための指標とした。具体的には、特定の引き上げ位置で観測されたセル成長と解析で得られた組成的過冷却の範囲を比較することで、解析モデルの妥当性を定量的に評価した。また、解析結果を用いて、成長プロセス中の引き上げ速度や結晶長の変化の組成的過冷却形成への影響に関して検討した。さらに、実験結果と解析結果の差異を踏まえて、本解析モデルの限界に関する考察も行った。

6.2 実験方法

図6.1(a)に示すCz実験炉を用いて、 $\langle 100 \rangle$ 成長方向で直径約60 mmの高濃度B添加Si単結晶を成長させた。このCz炉は、主に水冷式ステンレス容器、グラファイト坩堝、石英坩堝、グラファイトヒーターおよび断熱材で構成される。添加するBは、Si原料を融解する前に石英坩堝内に投入した。炉内にはArガスを流入させ、炉内圧3000 Paを維持した。所望の結晶径である約60 mmを維持するように引き上げ速度とヒーターパワーを調整した。このとき、引き上げ速度は0.8 mmから1.2 mmの範囲で段階的に調整された。また、坩堝と結晶を10 rpmの速度で反対方向に回転させた。

図6.2(a)と(b)に、成長後に取り出したSi単結晶の写真と結晶断面の模式図を示す。Si単結晶の全長は約113 mmであった。また、図6.2(a)から、結晶表面にSi単結晶特有の金属光沢が確認できる。結晶内のセル成長を観測するために、Si単結晶を薄く切断し、切断面の研磨を行った。研磨後のウェーハは、エッチング液（ HNO_3 , HF, CH_3COOH を4:1:10で混合した溶液）を用いて、室温で10分間のエッチングを行った[54]。結晶断面の微細構造の観察には、デジタル光学顕微鏡（KEYENCE VHX-900F）（図6.1(b)）を使用した。四探針法により各結晶長における結晶の電気抵抗を測定し、結晶内に取り込まれたBの濃度を求めた。さらに、得られた結晶のB濃度から、各結晶長段階での融液中のB濃度と平衡偏析係数を推算した[54]。推算手順は以下のとおりである。

最初に、凝固率と結晶内のB濃度を用いて、正規凝固の式から実効偏析係数 k_{eff} を推定した。次に、 k_{eff} と結晶内のB濃度の関係式 $C_{crys} = k_{eff}C_{melt}$ から各凝固率におけるバルク融液中のB濃度を推算した。最後に、 k_{eff} を用いてBPS理論[100]から平衡偏析係数 $k=0.47$ が得られた。

(a)



(b)

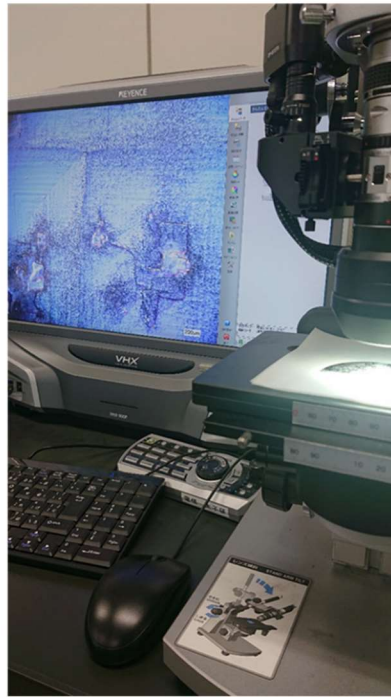


図 6.1 (a)Cz 実験炉, (b)デジタル光学顕微鏡 (KEYENCE VHX-900F)

(a)



(b)

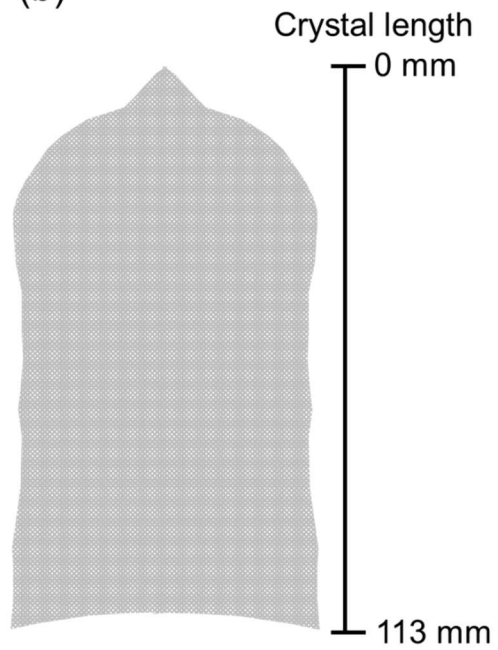


図 6.2 取り出した(a) Si 単結晶の写真, (b)Si 結晶断面模式図とサイズ

6.3 数値解析

3次元非定常解析には、2D/3D カップリング法を採用した。2次元軸対称定常解析には、CGSim ソフトウェアパッケージの Basic module を使用し、Cz 炉全体の熱・物質輸送解析を行った。Si 融液中の乱流、熱輸送およびドーパント輸送を精密に解析するために、同ソフトウェアパッケージの Flow module を使用して 3次元非定常解析を行った。Si 融液および Ar ガス対流における乱流解析について、2次元軸対称定常解析ではレイノルズ平均ナビエ・ストークス方程式アプローチ (RANS) を使用し、3次元非定常解析ではラージ・エディシミュレーション (LES) を使用した。また、乱流モデルには、1方程式モデルを使用した。解析に用いた Si 融液と Si 単結晶の材料物性は、文献[109]から引用した。

3次元非定常解析では、計算された成長速度をもとに固液界面形状の修正も併せて考慮した。成長速度の計算にはステファン問題の熱収支に加えて、熱的過冷却の効果を考慮した。この場合、計算される成長速度の符号に応じて固液界面温度が異なる。成長速度が正の値の場合、固液界面温度 T_i は Si の融点 T_m と異なり、熱過冷却を考慮した式 (5-2) を用いて計算される。このとき、Si の融点 T_m は、融液内の B 濃度の依存性を考慮した[54]。本研究では、カイネティクス係数 α_K は、文献[91, 92]から推定された 1.25×10^5 Ks/m を使用した。一方、固液界面での局所的な融解により成長速度が負の値になる場合は、固液界面温度は融点に等しいと仮定した。

Si 融液中に溶解した B の濃度分布の解析には、不純物輸送方程式を適用した。不純物輸送解析の境界条件として、融液自由表面上の B の質量流束はゼロと仮定した。これは、融液自由表面上での B の蒸発を無視することを意味する。Cz 法による Si 単結晶成長プロセスでは、B はほとんど蒸発しないことが知られていることから、本境界条件は妥当と考えられる。

3次元解析では、Si 単結晶と Si 融液の体積は一定とし、Si 融液の体積変化に伴う B

の濃縮による濃度変化は無視した。そこで、融液/石英坩堝界面に境界条件として B の濃度を指定した。このとき、バルク融液中における B の濃度が実測値になるように融液/石英坩堝界面の B 濃度を調整した。さらに、B は偏析効果によって成長中の Si 単結晶に取り込まれると仮定し、固液界面を介した結晶と融液間の B の質量収支を考慮した。偏析モデルの詳細については、5.2.1 項を参照されたい。使用した B の偏析係数は 0.47 で、上述のように、これは実験によって測定された結晶中の B 濃度から推定されたものである。組成的過冷却の予測モデルおよび解析に用いた B の特性は、5.2.2 項を参照されたい。

図 6.3(a)と(b)に、2次元軸対称定常解析に使用した Cz 実験炉全体の構造と計算格子、および、3次元非定常解析に使用した計算格子と解析で得られた温度分布をそれぞれ示す。固液界面近傍における B の濃度勾配を精度良く予測するために、濃度境界層内の計算格子を細かく作成する必要がある。本解析で使用した 3次元非定常解析では、固液界面近傍の融液領域に対して厚み約 0.18 mm の計算格子を適用した。これは、Burton-Prime-Slichter (BPS) 理論[100]で推算された濃度境界層の厚さである約 0.38 mm よりも十分薄い計算格子である。

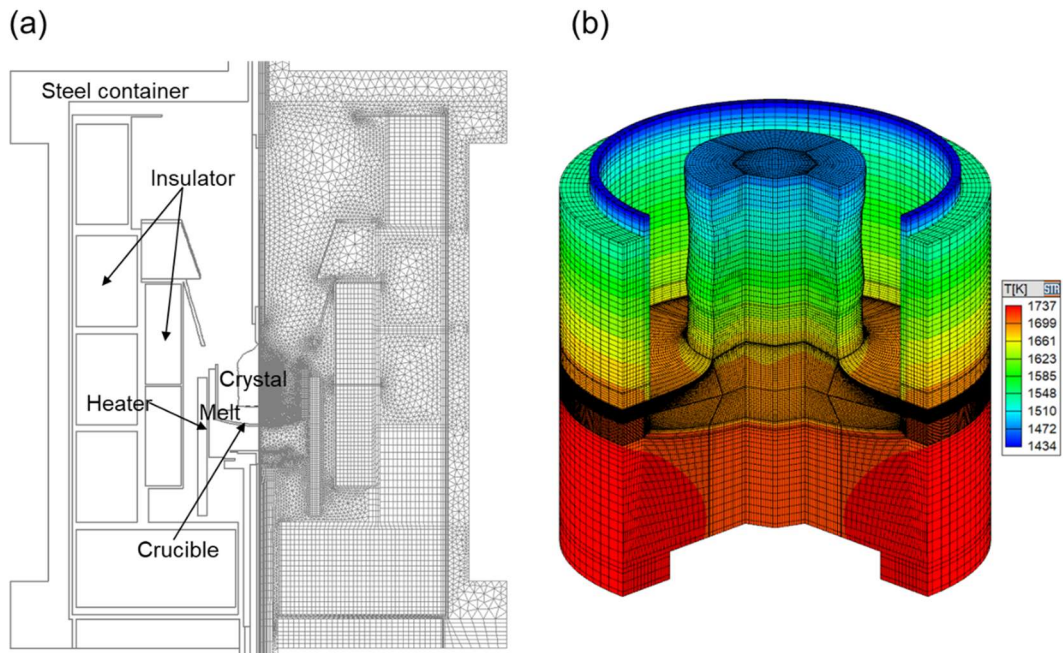


図 6.3 (a)2次元軸対称定常解析に使用した Cz 実験炉全体の構造（左）と計算格子（右），(b)3次元非定常解析に使用した計算格子と温度分布

6.4 結果と考察

表 6.1 に，解析に使用した結晶長と各結晶長における引き上げ速度およびバルク融液中の B 濃度をまとめる．これらの条件は，実験において用いられた条件と測定で得られたバルク融液中の B 濃度に対応する．図 6.4 に，成長した Si 単結晶の中心位置で $\{110\}$ 面に沿って切り出した結晶長 75 mm 以下における選択エッチング後の垂直断面の写真

を示す。灰色の領域がセル成長領域であり，結晶長 85 mm 位置から始まっていることがわかる。図には載せていないが，結晶長 75mm 以上の領域においてセル成長は見られなかった。セル成長領域は，成長が進むにつれて徐々に拡大し，最終的にはおよそ結晶長 105 mm に達した段階で結晶全体を覆っていることが確認できる。水平断面におけるセル成長領域の形状は，図 6.5 に示すように円形であることがわかる。これは，過去に報告された高濃度ドーパ添加 Cz 法 Si 結晶成長時のセル成長領域と一致する[54, 101]。また，結晶長 97 mm 付近から結晶の側面付近に牙状のセル状成長領域が形成されていることがわかる。

表 6.1 解析に使用した各結晶長の引き上げ速度と融液中の B 濃度

Crystal length (mm)	Pulling rate (mm/min)	B concentration in the melt (cm ⁻³)
50	0.8	4.61×10 ²⁰
80	1.0	5.39×10 ²⁰
85	1.0	5.55×10 ²⁰
90	1.0	5.65×10 ²⁰
100	1.0	5.75×10 ²⁰
110	1.2	5.99×10 ²⁰

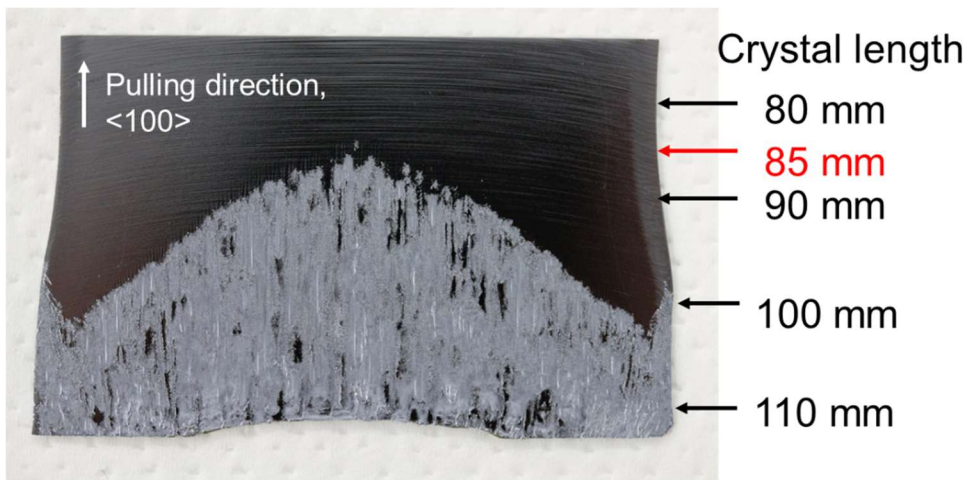


図 6.4 結晶長 75mm 以下におけるインゴット中心を通る垂直断面 ($\{110\}$ 面) 上の写真 (灰色領域：セル成長領域，黒色領域：単結晶領域)



図 6.5 結晶長 97mm におけるインゴットの水平断面 ($\{100\}$ 面) 上の写真 (右半分：非選択エッチングのみ，左半分：研磨後選択エッチング)

図 6.6(a)と(b)に、解析で得られた結晶長 90 mm における固液界面直下の 10 秒間隔の瞬間的な CSG 分布と、CSG の時間変化をそれぞれ示す。図 6.6(a)中の赤，青，緑色の 3 つの点は、CSG の時間変化を取得するためのモニタリングポイントであり、順番に固液界面中心，1/2 半径，端位置と呼ぶ。図 6.6(a)の黒線は、CSG がゼロの等値線を示す。また、青色のコンターカラーは、負の CSG 領域，すなわち組成的過冷却の状態を示す。なお、図中の点は、図 6.6(b)の CSG の時間変化を取得するためのモニタリングポイントである。これらの結果から、組成的過冷却領域が周期的に変動していることが確認できる。また、組成的過冷却になる頻度は、固液界面中心に向かうにつれて増加することがわかる。これは、固液界面の中心領域でより長い時間、組成的過冷却の状態であることを意味している。

Cz 法による Si 単結晶成長では、結晶の引き上げ速度に比べて熱輸送，対流および不純物輸送速度が大きいことから、固液界面上の状態を時間および回転平均した分布として議論できる。そこで、上記で示された CSG 分布の時間変化を時間および回転平均化した結果の分析を行った。図 6.7 に、60 秒間で時間および回転平均した CSG 分布を示す。CSG の負の領域，すなわち組成的過冷却の領域は軸対称の円形の分布になることがわかる。このような分布は、実験で観察されたセル成長領域の形状と一致している。この結果は、時間および回転平均した組成的過冷却の状態が固液界面におけるセル成長の形成に影響していることを示唆する。

図 6.8 に、各結晶長の時間および回転平均した CSG 分布を示す。また、図 6.9(a)と(b)に、固液界面中心から端位置までの半径方向の時間および回転平均した CSG 分布と縦軸のスケールを拡大した分布をそれぞれ示す。これらの結果から、結晶長 50 mm と 80 mm において組成的過冷却は観測されず、結晶長 85 mm から組成的過冷却が形成し、成長の進行に伴って組成的過冷却の領域が拡大することがわかる。図 6.10 に、解析で得られた組成的過冷却領域の半径と実験で観察されたセル成長領域の半径の比較を示す。

結晶長 85 mm の場合を除き，各結晶長で予測された組成的過冷却の範囲は実験で観測されたセル成長の範囲とよく一致することが確認された．結晶長 85 mm における予測された組成的過冷却領域の半径は約 8 mm であり，実際のセル成長の範囲に比べると大きい．さらに，結晶長 100 mm に対する解析では，実験で観測された牙状のセル成長領域に相当する領域において組成的過冷却は予測されなかった．これらの結晶長 85 mm と 100 mm における実験との差異については後述する．

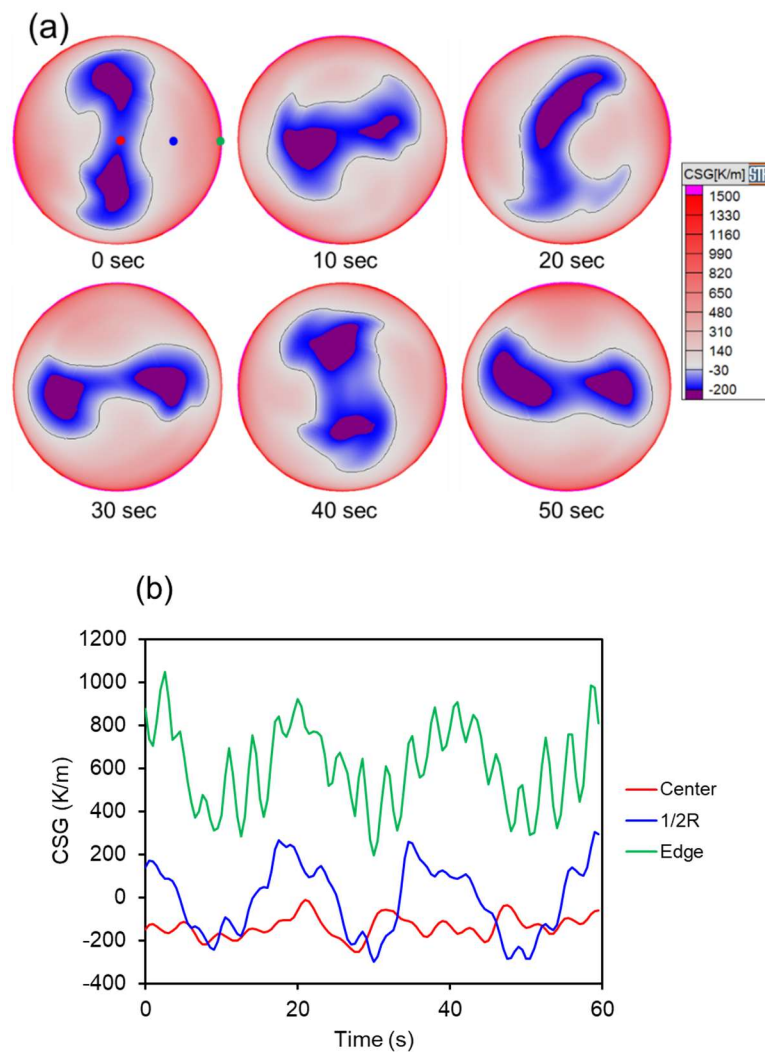


図 6.6 結晶長 90 mm における(a)10 秒ごとのある瞬間の CSG 分布，(b)固液界面中心，1/2 半径，端位置における CSG の時間変化

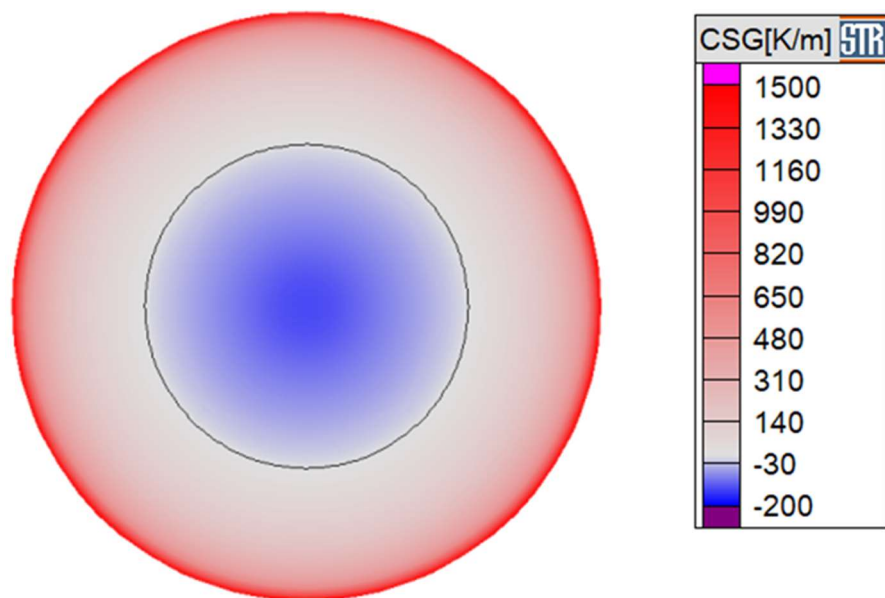


図 6.7 結晶長 90 mm における時間および回転平均した CSG 分布,

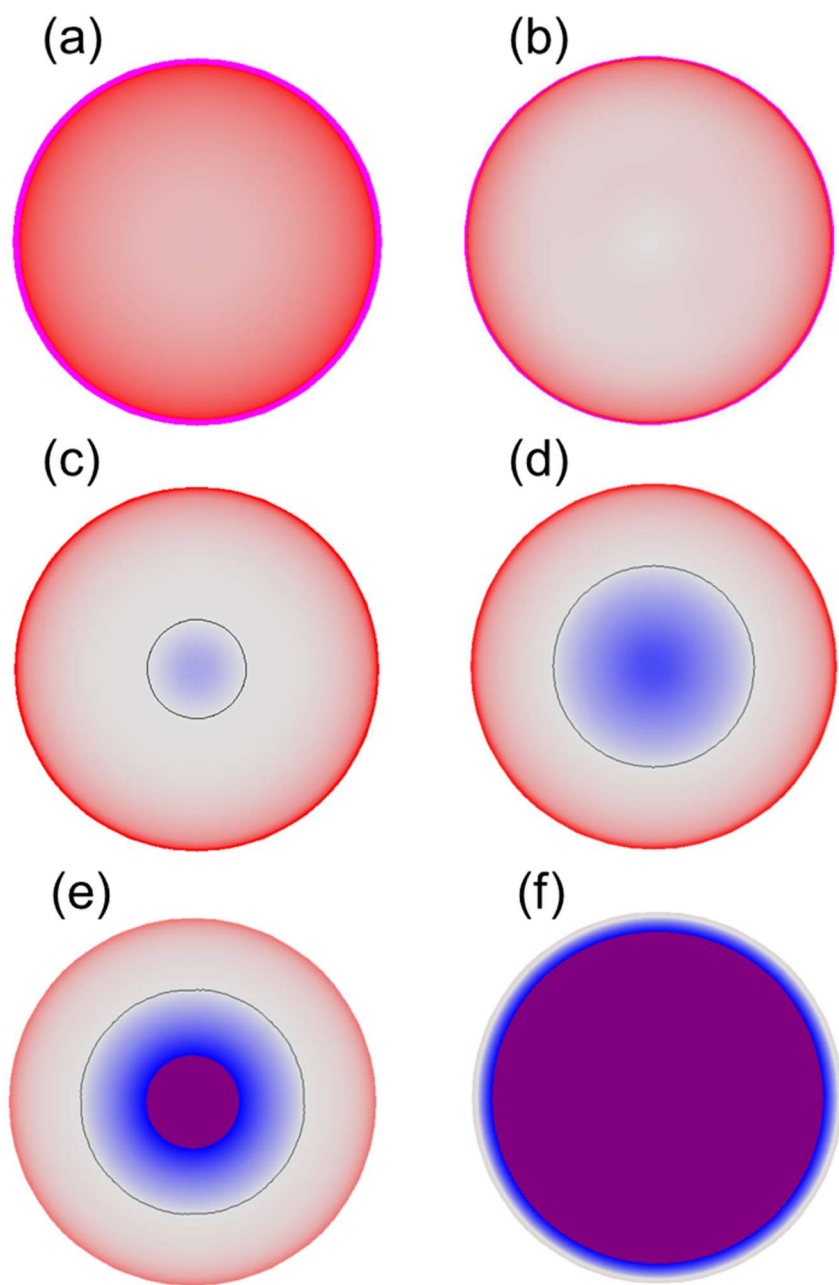


図 6.8 結晶長(a)50 mm, (b)80 mm, (c)85 mm, (d)90 mm, (e)100 mm, (f)110 mm における時間および回転平均した CSG 分布

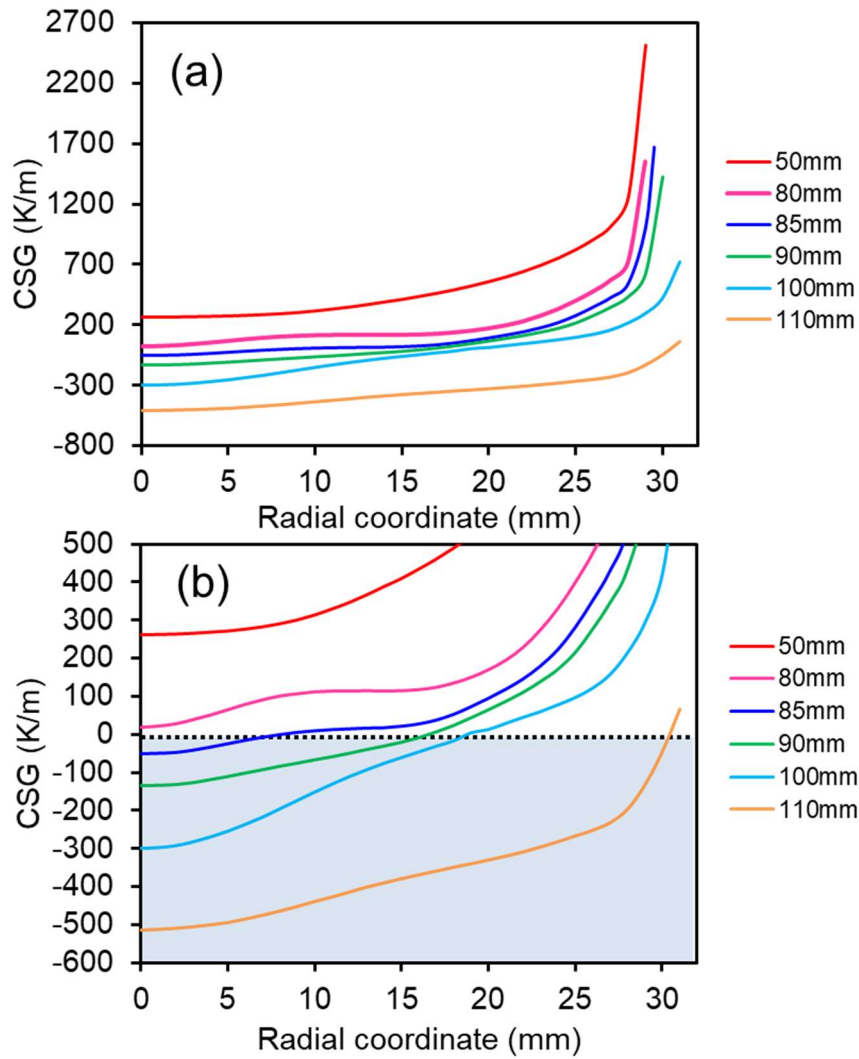


図 6.9 各結晶長における(a)固液界面中心から端位置までの時間および回転平均した CSG の半径方向の分布, (b)CSG の範囲を拡大したプロット (青色背景領域: 組成的過冷却領域)

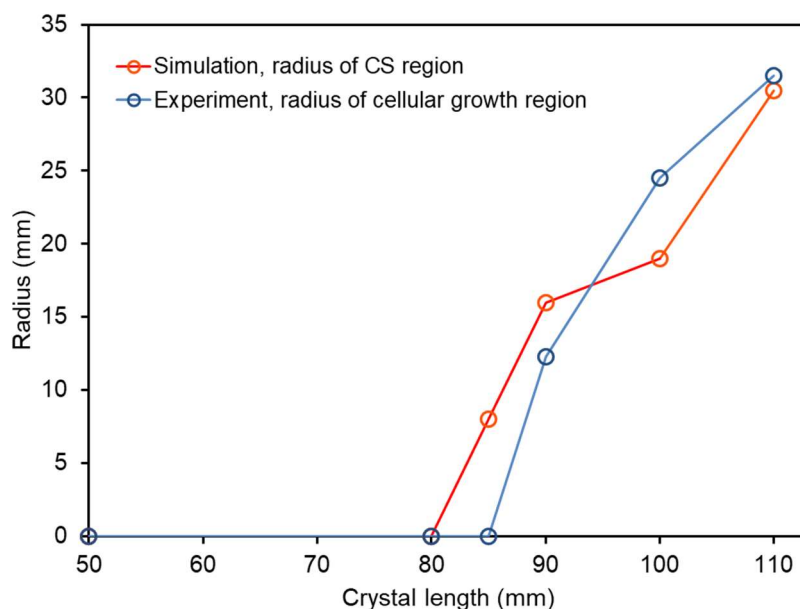


図 6.10 解析で得られた組成的過冷却領域の半径と実験で観測されたセル成長領域の半径の比較

時間および回転平均した CSG 分布を詳細に調べるために、図 6.11(a)と(b)に示すように固液界面近傍における融液中の時間および回転平均した温度勾配および平衡温度勾配の分布を分析した。平衡温度勾配の分布は、固液界面全体でほぼ均一であることがわかる。一方、温度勾配の分布は不均一で、固液界面の中心付近で著しく減少し、組成的過冷却が予測された 90 mm 以上の結晶長では平衡温度勾配よりも低いことがわかる。特に、結晶長 50 mm と 110 mm における温度勾配と平衡温度勾配は、結晶長 80~100 mm と比べて顕著に異なっていることがわかる。これは、結晶長 50 mm と 110 mm における引き上げ速度 0.8 mm/min と 1.2 mm/min が、他の結晶長における引き上げ速度 1.0

mm/min と異なることに起因していると考えられる。

まず、温度勾配の違いの原因に関して考察する。引き上げ速度が低い場合は、融液に投入するヒーターパワーを上げる必要がある。このことから、より高温の融液が固液界面に輸送され、固液界面付近の温度勾配が大きくなる。一方、引き上げ速度が高い場合におけるヒーターパワーと融液温度および固液界面近傍の温度勾配の挙動は、引き上げ速度が低い場合のそれと逆になる。実際、結晶長が 50 mm 場合では、結晶長 80~100 mm に比べ顕著に高いヒーターパワーが予想された。一方、結晶長が 110 mm の場合では、顕著に低いヒーターパワーが予測された。図 6.12 に、各結晶長における融液の 60 秒間で時間平均した温度分布を示す。ここで、紫色の領域は、1680 K 以下の温度領域を示す。これらの結果が示すように、低い引き上げ速度の結晶長 50 mm においては、固液界面付近の温度が他の結晶長の場合よりも顕著に高いことがわかる。一方、高い引き上げ速度の結晶長 110 mm においては、固液界面付近の温度が他の結晶長の場合よりも顕著に低いことがわかる。

次に、平衡温度勾配の違いの原因に関して考察する。式(5-4)から、引き上げ速度、すなわち固液界面での成長速度の違いにより、固液界面から排出される B の質量流束が異なることがわかる。引き上げ速度が低い場合は、固液界面から融液に排出される質量流束が小さくなる。これは、固液界面近傍の B の濃度勾配が小さくなり、結果として平衡温度勾配が小さくなる。一方、引き上げ速度が高い場合における濃度勾配および質量流束の挙動は、低い引き上げ速度のそれと逆になる。

図 6.11 に示すように、結晶長が 80 mm から 100 mm の成長過程では、引き上げ速度が一定であるにもかかわらず、温度勾配と平衡勾配が変化している。また、平衡温度勾配に比べて温度勾配が顕著に変化していることがわかる。これは、温度勾配の変化が結晶長 80 mm から 100 mm の成長過程における CSG 値の変化に大きく寄与していることを意味している。固液界面近傍の融液中の温度勾配は、融液中の熱輸送に大きく影響さ

れることから、各結晶長における融液中の温度分布を調べた。図 6.12 の結晶長 80 mm から 100 mm における温度分布から、成長が進むにつれて固液界面付近の融液温度の低い領域が拡大していることが確認される。これらの結果から、この固液界面付近の融液中の低温領域の拡大が、固液界面近傍の温度勾配の低下に起因したと考えられる。この低温領域拡大について、次の 2 つの要因が考えられる。一つは、結晶引き上げに伴う融液残量の減少による融液の自然対流の強度の低下である。これにより、坩堝付近の高温融液による固液界面付近への熱輸送量が低下したことが考えられる。もう一つは、結晶長の増加に伴う結晶の熱抵抗の増加である。これにより、固液界面から結晶への抜熱が減少し、引き上げ速度を維持するために必要な融液に投入されるヒーター電力が減少し、融液温度の低下につながったと考えられる。

図 6.9 および図 6.11(a)の結果から、全ての結晶長の場合において、固液界面端から中心位置に向かって温度勾配が低下し、結果として CSG 値が小さくなることがわかる。このような分布形成について、融液中の温度分布の解析結果を用いて考察を行った。図 6.12 から、全ての結晶長の場合において、固液界面端から中心位置に向かって、温度の低い領域が拡大していることがわかる。これは、坩堝に近い高温の融液が、自然対流によって固液界面近くに輸送され、固液界面で徐々に熱が奪われた結果と考えられる。従って、固液界面端位置では温度勾配が大きく、中心位置ほど温度勾配が小さくなり、図 6.11(a)に示すような温度勾配の分布が形成されたと考えられる。

図 6.11(b)に示すように、結晶長 80 mm から 100 mm の成長過程で、平衡温度勾配がわずかに変化していることがわかる。この結晶長の範囲では引き上げ速度が一定であることを考えると、融液残量の体積変化と偏析に伴う融液中における B 濃度のわずかな上昇が平衡温度勾配の変化に影響したと考えられる。

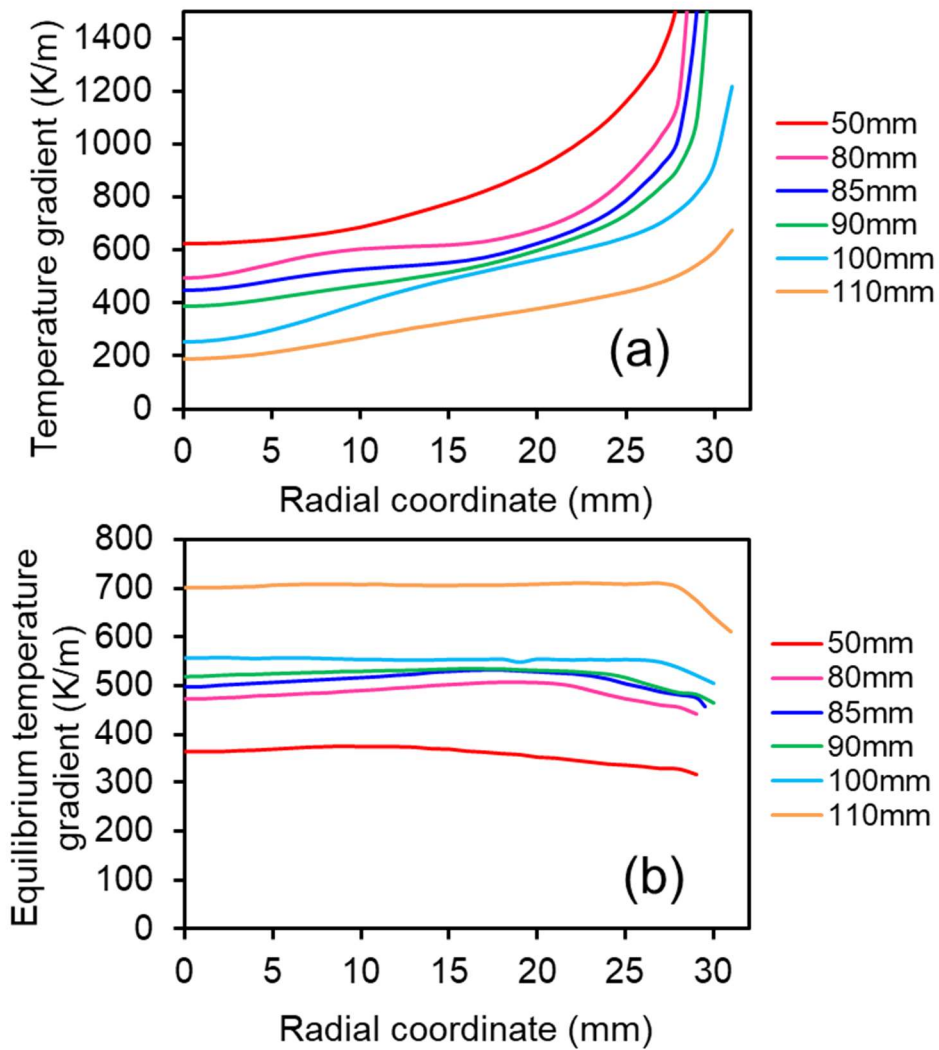


図 6.11 (a) 各結晶長における固液界面中心から端位置までの時間および回転平均した温度勾配, (b)平衡温度勾配の半径方向の分布

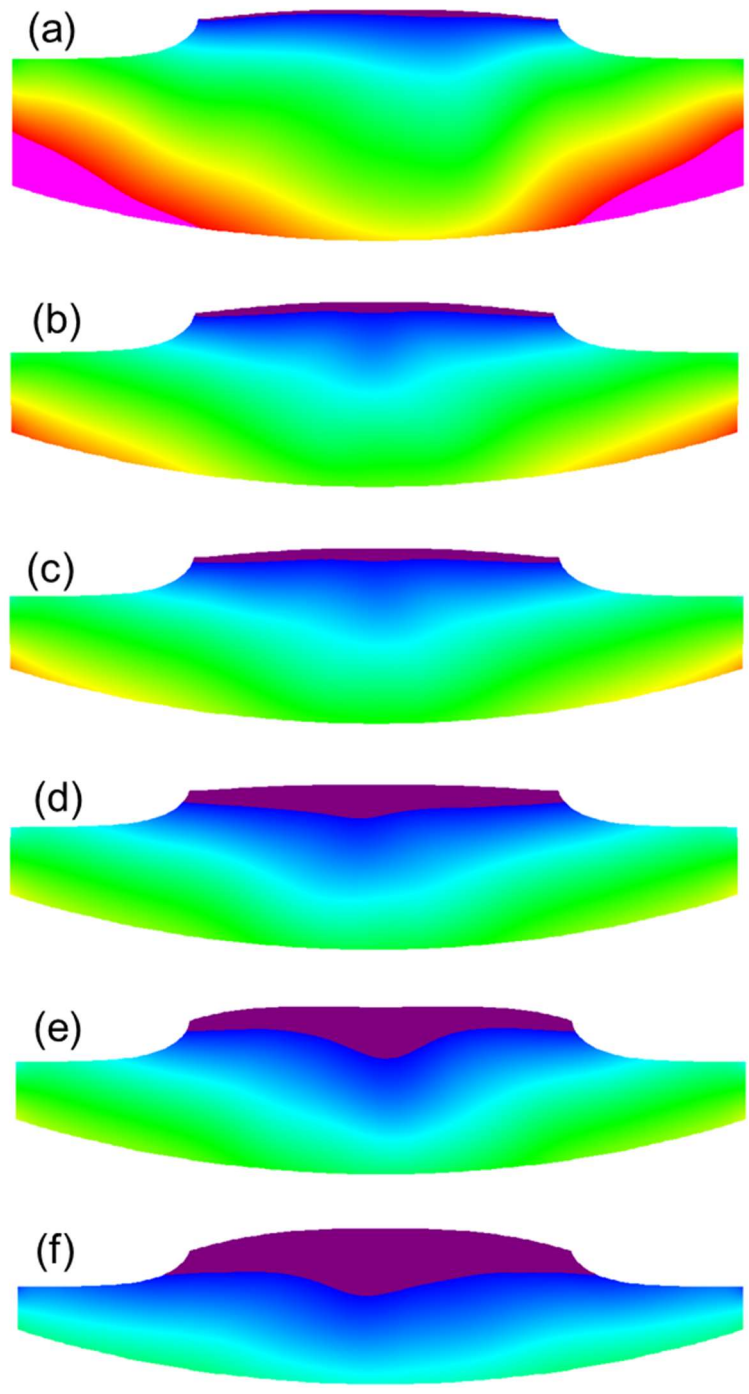


図 6.12 結晶長(a)50 mm, (b)80 mm, (c)85 mm, (d)90 mm, (e)100 mm, (f)110 mm における融液内の時間平均した温度分布

次に、上述した実験結果と計算結果との差異について考察を行う。まず、結晶長 85 mm の場合において観察されるセル成長範囲と解析で予測された組成的過冷却範囲の差異の要因について調査を行った。結晶長 85 mm でのセル成長開始部分の詳細を調べるため、光学顕微鏡を用いてセル成長開始点近傍の領域を観察した。図 6.13(a)と(b)に、セル成長開始位置付近の垂直断面の光学顕微鏡写真とその写真スケールに相当する領域における解析で得られた CSG 分布をそれぞれ示す。ここで、光学顕微鏡写真はグラフの向きに合わせるために逆転させている。図 6.13(a)から、固液界面中心位置で界面の揺らぎ、すなわち固液界面の不安定性とその後のセル成長が観測される。さらに、セル成長の範囲が徐々に外周に向かって拡大することが確認される。このような固液界面の不安定性およびセル成長への変化は、Sb を高濃度に添加した Cz 法 Si 単結晶成長でも観測されている[101]。図 6.13(b)から、固液界面中心位置で CSG の強度が最大となり外周に向かって小さくなることがわかる。これらの結果は、組成的過冷却が発生した場合、固液界面全面にセル成長が一度に発生するのではなく、CSG 強度の大きな固液界面中心位置で最初にセル成長が起こり、CSG の強度に応じてセル成長が遅れて周囲に拡大することを示唆する。特に、結晶長 85 mm では、他の結晶長の場合に比べて CSG の強度が小さいため、固液界面の揺らぎおよびセル成長の開始までに時間を要する可能性がある。

実験結果と計算結果の差異をもたらす他の要因として、数値解析の精度、解析に用いた材料物性および引き上げ速度や B 濃度などの実験に関連するパラメータの精度に起因することも考えられる。従って、これらの要因に関しては、今後より詳細に調査する必要がある。

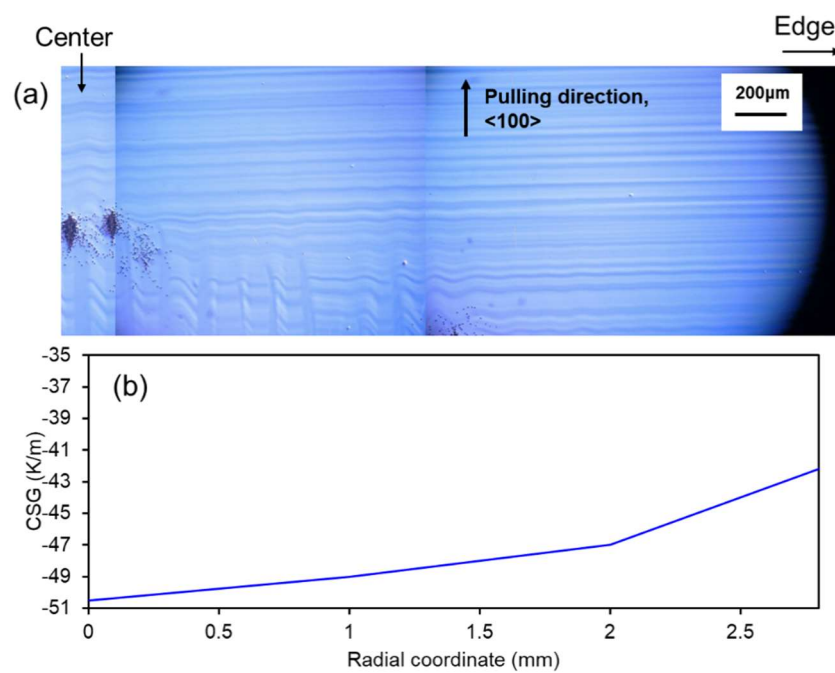


図 6.13 (a)セル成長開始位置付近の垂直断面 ($\{110\}$ 面上) の光学顕微鏡写真, (b)横軸を光学顕微鏡写真のスケールに合わせた解析で得られた CSG 分布

さて、本解析では実験で観察された結晶側面付近の牙状のセル成長を予測できなかった。図 6.9(a)に示すように、牙状のセル成長が見られた結晶長 100 mm の結晶側面付近の CSG 値は高い正の値を示している。これは、この領域が組成的過冷却の状態ではなく、その後のセル成長が起きないことを示している。

この差異の要因を調べるために、牙状セル成長が起こる結晶長の水平断面を観測した。実際には、図 6.14 に示すように、 $\{110\}$ 面上の 4 つのリッジ位置でのみ牙状セル成長が起きていることがわかった。図 6.15(a)に、牙状セル成長開始直前の結晶長 95 mm 付近におけるリッジ領域の光学顕微鏡写真を示す。結晶側面に $\{111\}$ ファセット面が見られ、 $\{111\}$ ファセット面と $\langle 100 \rangle$ 成長面との接触点（赤矢印で示す）で、固液界面の揺らぎが確認できる。図 6.15(b)に、結晶長 102 mm 付近の牙状セル成長領域の光学顕微鏡写真を示す。セル成長の範囲が、側面から結晶内部に拡大することがわかる。これは、95 mm 付近で確認された固液界面の揺らぎがセル成長に変化し拡大したものと考えられる。リッジ領域近傍の固液界面は、原子レベルで滑らかな表面を持つ $\{111\}$ 端面であり、原子レベルで粗い表面を持つ $\{100\}$ 成長面と比べて熱的過冷却効果が異なることが報告されている[110,111]。したがって、リッジ近傍の組成的過冷却と温度勾配を正確に予測するためには、 $\{111\}$ ファセットの形状とそれに対応する熱境界条件を数値解析で考慮する必要がある。しかしながら、使用したソフトウェアの制限によりこのようなモデリングは困難であることから、今後の研究課題としたい。

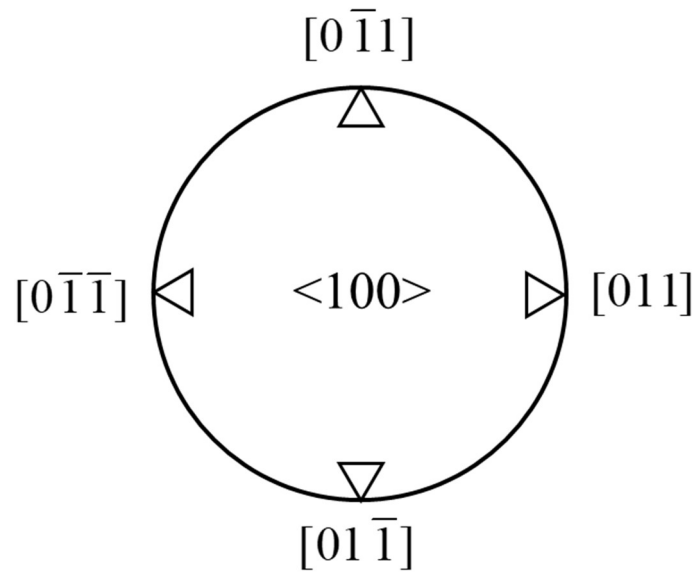


図 6.14 結晶水平断面におけるリッジが発生する位置の模式図

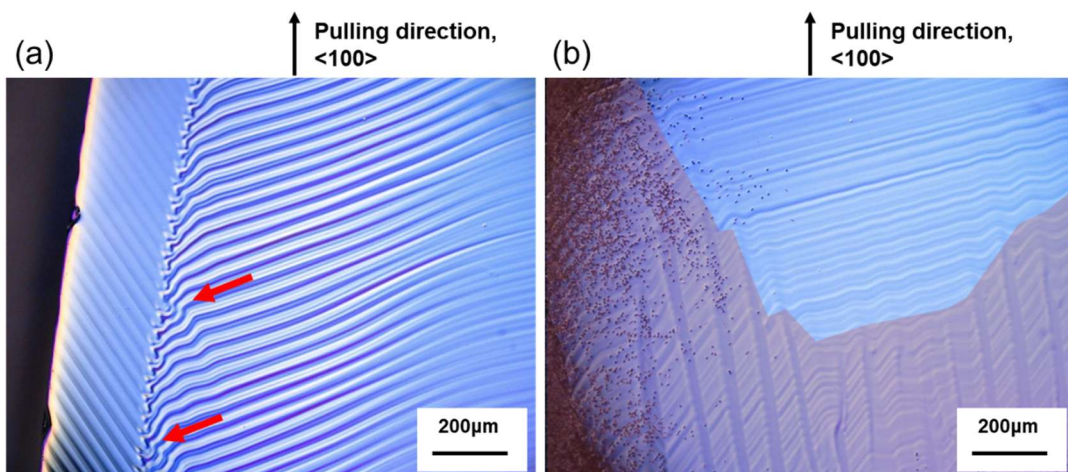


図 6.15 結晶長(a) 95 mm と(b)102 mm 付近における結晶側面近傍垂直断面 ($\{110\}$ 面) 上の光学顕微鏡写真 (赤矢印：固液界面揺らぎ)

6.5 今後の研究課題

小型 Cz 実験炉を用いた高濃度 B 添加 Si 単結晶成長の実験結果を通じて解析モデルの評価を行ったが、前節で述べたように、モデルのさらなる評価が必要である。また、本研究では、磁場印加のない小型 Cz 実験炉による Si 単結晶を用いて数値解析モデルの評価を行った。しかし、生産されている Cz 法による Si 単結晶の直径は 200 mm を超え、横磁場印加により融液対流の制御が行われている[98]。したがって、このような大口径および磁場印加を考慮した解析モデルの評価が工業的には重要となる。さらに、B 以外の工業的に重要なドーパント種である P, Sb, As などを用いた評価も今後の課題である。

6.6 結言

本研究では、Cz 実験炉による高濃度 B 添加 Si 単結晶で観測されたセル成長の実験結果を用いて組成的過冷却の解析モデルを評価した。解析で得られた各結晶長における組成的過冷却の範囲と、実験で観測されたセル成長の範囲が良く一致することが明らかとなった。さらに、成長過程における引き上げ速度や結晶長の変化が組成的過冷却形成に及ぼす影響についても議論した。引き上げ速度や結晶長変化に伴う固液界面付近の温度勾配分布が主に組成的過冷却形成に影響することがわかった。

この解析モデルを使用することにより、組成的過冷却の形成を定量的に予測し、組成的過冷却を抑制するための成長条件の最適化や Cz 炉構造設計を効率的に行うことが可能である。しかしながら、本研究で構築した解析モデルでは、 $\{111\}$ ファセット面を持つリッジ領域付近での組成的過冷却を正確に予測できなかった。これは、現在の解析モデルの限界であり、今後の研究課題である。

第7章 総括

本論文は、半導体デバイスに用いられる Si 単結晶に着目し、高品質 Si 単結晶に資する Cz 法 Si 単結晶成長技術に関する数値解析モデルの構築とその研究を目的とした。以下に、本研究を通して得られた知見を章ごとにまとめる。

第1章では、半導体デバイスの基板として用いられる Si ウェーハの高品質化の課題を概観しながら、研究背景について述べた。さらに、Si ウェーハの材料である Si 単結晶の成長方法である Cz 法の技術的要素とそれらの課題について述べたうえで、Cz 法 Si 単結晶成長における数値解析の高品質化の必要性と意義について述べた。最後に、これらを受けて、課題解決に向けた本研究の目的、および本論文の構成を示した。

第2章では、本研究の基礎となる Cz 法による Si 単結晶成長技術に関する数値解析について概説した。Cz 法による Si 単結晶成長プロセスでは、熱輸送、ガスおよび融液の対流、不純物輸送、点欠陥形成など様々な輸送現象が結晶成長に関与している。そこで、これらの輸送現象の数値モデル（支配方程式や境界条件）に関して述べたうえで、解析に用いた数値解析の種類、解析手法および計算格子に関しても述べた。最後に、Si 単結晶と Si 融液の物性をまとめた。

第3章では、Cz 法による Si 単結晶成長中における不純物と熱応力の効果を考慮した点欠陥挙動の数値解析モデルとその解析結果について述べた。最初に、2次元軸対称定常解析により、代表的なドーパント種 (B, P, Sb, Sn) や内因性の不純物 (O, C) の点欠陥挙動に与える影響に関する基礎的な検討を行った。その結果、B と C を添加した場合は、結晶内における I の支配的な領域が拡大することが明らかとなった。一方、P, Sb および Sn を添加した場合は、結晶内における V の濃度を顕著に増加させることが明

らかとなった。次に、同じく 2 次元軸対称定常解析により、熱応力の点欠陥濃度分布に与える影響の引き上げ速度依存性に関する検討を行った。その結果、引き上げ速度が大きいほど、固液界面中央での圧縮応力が大きくなり、結晶内の V の濃度が増加することが明らかとなった。

第 4 章では、Cz 法成長プロセスにおける引き上げ中の結晶内熱応力、ドーパント濃度、結晶直径の過渡的な変化が点欠陥挙動に与える影響に関する数値解析モデルとその解析結果について述べた。最初に、2 次元軸対称非定常引き上げダイナミクス解析に基づく不純物と熱応力の効果を考慮した点欠陥輸送解析モデルを構築した。次に、この解析モデルを用いて、結晶中における代表的なドーパント種である B 濃度と熱応力の過渡的な変化が、結晶中の点欠陥濃度分布に与える影響に関して解析を行った。その結果、結晶に取り込まれた B 濃度と熱応力の時間変化が、結晶中の点欠陥濃度分布に影響を与えることが明らかとなった。さらに、成長中における結晶直径の時間変化が、結晶中の点欠陥濃度分布に与える影響に関して検討を行った。その結果、結晶側面付近における固液界面近傍の温度勾配の時間変化が、結晶中の点欠陥濃度分布に影響を与えることがわかった。一方、結晶直径の時間変化に伴う熱応力や B 濃度の時間変化は、点欠陥濃度分布に影響を与えないことが明らかとなった。

最後に、ドーパント濃度や熱応力の時間変化による点欠陥濃度分布に与える影響を緩和する方法を提案した。

第 5 章では、高濃度ドーパント添加時における組成的過冷却の形成を予測する数値解析モデルとその解析結果について述べた。最初に、3 次元非定常解析を用いて、組成的過冷却分布の形成に関する基本的な検討を行った。その結果、固液界面近傍における融液中の温度勾配分布が、組成的過冷却の形成および分布に大きく寄与することが明らか

となった。次に、組成的過冷却形成の引き上げ速度、ドーパント種、ドーパント濃度の依存性に関する系統的な解析を行い、本解析モデルの妥当性を従来の理論モデルを参考にして評価した。さらに、組成的過冷却に対する結晶回転速度や横磁場印加の効果に関する解析を通じて、組成的過冷却を抑制する方法に関する検討を行った。結晶回転速度に関する解析結果から、回転速度が高いほど、固液界面直下の温度勾配が大きくなるとともに平衡温度勾配が小さくなり、組成的過冷却が抑制されることが明らかとなった。また、横磁場印加に関する解析結果から、横磁場印加により組成的過冷却が抑制されることが明らかとなった。最後に、本解析を通じて得られた知見をもとに、組成的過冷却を抑制する方法を提案した。

第6章では、小口径の高濃度 B 添加 Si 単結晶成長に関する実験結果と、組成的過冷却の解析モデルの評価について述べた。実験で観測されたセル成長と解析で得られた組成的過冷却の範囲の比較から、組成的過冷却の解析モデルが実現象を良く説明できることがわかった。さらに、解析結果を通して、成長中の引き上げ速度や結晶長の変化が組成的過冷却形成に及ぼす影響についても検討を行い、引き上げ速度や結晶長変化が組成的過冷却形成に影響することがわかった。

最後に、本研究で構築した解析モデルの限界とその原因に関して議論した。本解析モデルでは{111}ファセット面を持つリッジ領域付近での組成的過冷却を正確に予測できなかった。

本研究を通して得られたこのような知見から、本研究の学術的意義と産業的価値は次のようにまとめられる。

本研究で構築した Cz 法 Si 単結晶成長の数値解析モデルにより、Cz 法 Si 単結晶成長中における点欠陥濃度分布のドーパント種、濃度、熱応力の引き上げ速度依存性の効果

を定量的に説明できた。さらに、ドーパント濃度、熱応力および結晶直径の過渡的な変化が点欠陥濃度分布に与える影響や、高濃度ドーパント添加時の組成的過冷却の発生を予測することが可能となった。

このような Si 結晶成長中の点欠陥挙動や組成的過冷却形成を実験的に観測することは困難である。それゆえ、これらの現象を定量的に評価できる Cz 法 Si 単結晶成長の数値解析モデルを構築できたことは、学術的に高い意義を有し、産業的にも価値がある。本研究成果は、点欠陥濃度分布や組成的過冷却の形成に関わる物理現象を深く理解するための重要な知見を与えると同時に、高品質かつ高歩留まりな Si 単結晶の製造を実現するうえで有益と結論する。

参考文献

1. 半導体産業計画総覧 2020-2021 年度版, (産業タイムズ社, 2020)
2. Siltronic: Fact Book Investor Relations, (2017)
3. 経済産業省 : 半導体戦略 (概略) 資料 2021 年 6 月
4. 大橋弘通, 葛原正明 (編) : パワーデバイス (丸善株式会社, 2011)
5. P.Wurfel: Physics of Solar Cells. (丸善株式会社, 2010)
6. R.Doering, Y.Nishi: Handbook of Semiconductor Manufacturing Technology
(CRC Press, 2008)
7. 泉妻宏治, 表面技術, 67, 8, (2016)
8. G. Eranna: CRYSTAL GROWTH AND EVALUATION OF SILICON for VLSI and
ULSI (CRC Press, 2015)
9. S. Kasap, P. Capper: Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials,
(Springer, 2007)
10. 田島道夫 (編集) : シリコン結晶技術 (日本学術振興会 145 委員会 技術の伝承
プロジェクト編集委員会編, 2014)
11. imec wbsite: <https://www.imec-int.com/en/articles/smaller-better-faster-imec-presents-chip-scaling-roadmap>.
12. 柿本浩一 (編集) : 流れのダイナミクスと結晶成長 (共立出版株式会社, 2002)
13. Nikkei Asis website: <https://asia.nikkei.com/Business/Companies/GlobalWafers-says-450m-Korean-investment-on-track>.
14. 白木靖寛 : シリコン半導体 (内田老鶴園, 2015)
15. C. Claeys, E. Simoen: GERMANIUM-BASED TECHNOLOGIES From Materials to
Devices (ELSEVIER, 2007)
16. Peter Pichler: Intrinsic Point Defects, Impurities, and Their Diffusion in Silicon

(Springer-WienNewYork, 2004)

17. 清水博文 (編集) :最新 シリコンデバイスと結晶技術 (REALIZE, 2005)
18. 千川圭吾 (編集) : バルク結晶成長技術 (培風館, 1994)
19. 下山学, 先進パワー半導体分科会誌 第9回講演会 予稿集, 29.
20. 高梨啓一, 末岡浩治, 福谷征史郎, 日本機械学会論文集, 74, (2008), 1562.
21. J. Zhang, H. Liu, J. Cao, W. Zhu, B. Jin, Wei Li, Appl. Sci.,10,7799.(2020),1.
22. C. C. Yen, A. K. Singh, Y. M. Chung, H. Y. Chou, D. S. Wu, Crystals,13,336,(2023),1.
23. P. Rudolph: Handbook of Crystal Growth - Bulk Crystal Growth: Basic Techniques Volume II, Part A, (Elsevier, 2015).
24. R. Suewaka, S. Nishizawa, J. Crystal Growth, 607, (2023), 127123.
25. X. Liu, L. Liu, Z. Li, Y. Wang, J. Crystal Growth, 354, (2012), 101.
26. V. V. Kalaev, J. Crystal Growth, 303, (2007), 203.
27. 宮崎則幸, 白鳥正樹 (共編) : 計算力学[VI] (養賢堂発行,1999)
28. 宮崎則幸, 内田仁, 宗像健, 藤岡和正, 杉野雄史, 日本機械学会論文集 (A 編) , 554, (1992), 1953.
29. A. Sabanskis, J. Virbulis, IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, 355, (2018), 012003.
30. V. Artemyev, A. Smirnov, V. Kalaev, V. Mamedov, A. Sid'ko, T. Wejrzanowski, M. Grybczuk, P. Dold, R. Kunert, J. Power Technologies 99 (2), (2019), 163.
31. K. Takano, Y. Shiraishi, J. Matsubara, T. Iida, N. Takase, N. Machida, M. Kuramoto, H. Yamagishi, J. Crystal Growth, 229, (2001), 26.
32. K. M. Kim, W. E. Langlois, J. Electrochem. Soc., 136, 4, (1989), 1137.
33. K. Sugawara, K. Ozeki, K. Fujioka, Y. Mamada, M. Igai, H. Hirayamac, J. The Electrochemical Society, 148, (2002), G475.

34. M. Porrini, R. Scala, V.V. Voronkov, *J. Crystal Growth*, 460, (2017), 13.
35. 宮澤信太郎 (編集) : メルと成長のダイナミクス (共立出版株式会社, 2002)
36. A. N. Vorob'ev, A. P. Sid'ko, V. V. Kalaev, *J. Crystal Growth*, 386, (2014), 226.
37. K. Kakimoto, X. Liu, S. Nakano, *Materials*, 15,1843,(2022),1.
38. 柿本浩一, 日本機械学会 2016 年度年次大会講演論文集, 2016.9.11-14.
39. Y. Nagai, H. Tsubota, H. Matsumura, *J. Crystal Growth*, 518, (2019), 95.
40. J. Friedrich, L. Stockmeier, and G. Müller, *ACTA PHYSICA POLONICA A*, 124, (2013), 219.
41. 津屋英樹 : 超 LSI プロセス制御工学 (丸善株式会社, 1995)
42. V. V. Voronkov, *J. Crystal Growth*, 59, (1982), 625.
43. V. V. Voronkov, R. Falster, *J. Appl. Phys.* 86, (1999), 5957.
44. K. Nakamura, R. Suewaka, B. Ko, *ECS Solid State Letters*, 3 (3), (2014), N5.
45. J. Vanhellefont, *J. Appl. Phys.* 110, (2011), 063519.
46. J. Vanhellefont, *J. Appl. Phys.*, 110, (2011), 129903.
47. K. Sueoka, E. Kamiyama, J. Vanhellefont, *J. Crystal Growth*, 363, (2013), 97.
48. T. Abe, *J. Crystal Growth*, 334, (2011), 4.
49. W. Sugimura T. Ono, S. Umeno, M. Hourai and K. Sueoka:, *ECS Trans.*, 2, (2006), 95.
50. E. Dornberger, D. Gräf, M. Suhren, U. Lambert, P. Wagner, F. Dupret and W. Ammon, *J. Crystal. Growth*, 180, (1997), 343.
51. K. Nakamura, R. Suewaka, T. Saishoji and J. Tomioka, *The Forum on the Science and Technology of Silicon Materials*, (2003).
52. K. Kobayashi, S. Yamaoka, K. Sueoka, J. Vanhellefont, *J. Crystal Growth*, 474, (2017), 110.
53. 末岡浩治, *表面科学*, 37, 3, (2016),116.

54. T. Taishi, X. Huang, M. Kubota, T. Kajikaya, T. Fukami, K. Hoshikawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* 39, (2000), L5.
55. K. A. Jackson: *Kinetic Processes*, (WILEY-VCH, 2010). 2010.
56. スハス V.パターンカー：コンピュータによる熱移動と流れの数値解析（森北出版株式会社, 2004)
57. H. K. Versteeg, W. Malalasekera : *数値流体力学*（森北出版株式会社, 2011)
58. J. H. Ferziger, M. Peric: *COMPUTATIONAL METHODS FOR FLUID DYNAMICS*, (Springer, 2004).
59. X. Liu, H. Harada, Y. Miyamura, X. F. Han, S. Nakano, S. Nishizawa, K. Kakimoto, *J. Crystal Growth*, 532, (2020), 125405.
60. V. V. Kalaev, A. I. Zhmakin, E. M Smirnov, *Journal of Turbulence*, 3, (2002), 001.
61. P. Daggolu, J. W. Ryu, A. Galyukov, A. Kondratyev, *J. Crystal Growth*, 452, (2016), 22.
62. E. Dornbergera, W. V. Ammona, J. Virbulisa, B. Hannaa, T. Sinnob, *J. Crystal Growth*, 230, (2001), 291.
63. V. A. Zabelin, V. V. Kalaev, *Microelectronic Engineering* 69, (2003), 641.
64. X. Qi, W. Ma, Y. Dang, W. Su, L. Liu, *J. Crystal Growth*, 548, (2020), 125828.
65. 沓掛健太朗, *日本結晶学会誌*, 19, 1, (2022),52.
66. E. Kamiyama, Y. Abe, H. Banba, H. Saito, S. Maeda, A. Kuliev, M. Iizuka, Y. Mukaiyama, and K. Sueoka, *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 5 (10), (2016), 553.
67. <https://www.str-soft.co.jp/product/cgsim.html>.
68. A. I. Zhmakin: *Modeling of Heat and Mass Transfer in Bulk Single Crystal Growth*, (LAMBERT Academic Publishing, 2020).
69. A. D. Smirnov, V. V. Kalaev, *J. Crystal Growth*, 310, (2008), 2970..
70. A. Kondratyev, S. Demina, A. Smirnov, V. Kalaev, G. Ratnieks, L. Kadinski, A. Sattler,

- International Journal of Heat and Mass Transfer, 178, (2021), 121604.
71. 庄司正弘：伝熱工学（東京大学出版,2003）
 72. 西澤伸一，宮村佳児，原田博文，日本結晶学会誌, 47, 2, (2020), 24.
 73. 柿本浩一，G. Bing，中野智，寒川義裕，日本結晶学会誌, 38, 2, (2011),86.
 74. 江口弘文：初めて学ぶPID制御の基礎（東京電機大学出版局, 2008）
 75. V. V. Kalaev, I. Y. Evstratov, E. M. Smirnov, A. I. Zhmakin, Y. N. Makarov, Proceeding of European Congress on Computational Methods in Applied Sciences and Engineering, (2000).
 76. V. V. Kalaev, D. P. Lukanin, V. A. Zabelin, Y. .N. Makarov, J. Virbulis, E. Dornberger, and W. von Ammon, Materials Science in Semiconductor Processing, 5, (2003), 369..
 77. Y.Yoshida, G.Langouche: Defects and Impurities in Silicon Materials, (Springer, 2015).
 78. Y. Okada and Y. Tokumaru, J. Appl. Phys, 56, (1984), 314
 79. K. Sueoka, Y. Mukaiyama, S. Maeda, M. Iizuka, V. M. Mamedov, ECS J. Solid State Sci. Technol. 8 (4), (2019), 228.
 80. Y. Shiraishi, K. Takano, J. Matsubara, T. Iida, N. Takase, N. Machida, M. Kuramoto, H. Yamagishi, J. Crystal Growth, 17, (2001), 229.
 81. M. Hourai, T. Nagashima, H. Nishikawa, W. Sugimura, T. Ono, S. Umeno, Phys. Status Solidi A, 216, (2019), 1800664.
 82. Z. Zeng, X. Ma, J. Chen, Y. Zeng, D. Yang, Y. Liu, JOURNAL OF APPLIED PHYSICS,107, 123503 (2010)..
 83. O. A. Noghabi, M. M’Hamdi, J. Crystal Growth, 400, (2014), 1.
 84. O. A. Noghabi, M. M’Hamdi, M. Jom, J. Crystal Growth, 362, (2013), 312.
 85. J.W. Rutter, B. Chalmers, Can. J. Phys. 31, 15, (1953).
 86. T. Taishi, Y. Ohno, I. Yonenaga, J. Crystal Growth, 393, (2014), 42.

87. N. Machida, Proceedings of the 30th International Symposium on Power Semiconductor Devices & ICs, May 13-17, (2018), Chicago, USA.
88. W.A. Tiller, K.A. Jackson, J.W. Rutter, B. Chalmers, *Acta Metall.* 1, 428 (1953).
89. D. T. J. Hurle, *Solid-State Electronics*, 3, (1961), 37.
90. K. Kakimoto, L. Liu, *J. Crystal Growth*, 311, (2009), 2313.
91. T. Riberi-Béridot, M.G. Tsoutsouva, G. Regula, G. Reinhart, I. Périchaud, J. Baruchel, N. Mangelinck-Noël, *J. Crystal Growth* 466 (2017) 64.
92. K. Fujiwara, K. Maeda, N. Usami, G. Sazaki, Y. Nose, A. Nomura, T. Shishido, K. Nakajima, *Acta Mater.* 56, (2008), 2663.
93. S. Kobayashi, in *Properties of Crystalline Silicon*, edited by R. Hull (INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, London, 1999), P. 16.
94. K. Hoshikawa, X. Huang, *Materials Science and Engineering B72* (2000) 73.
95. R. W. Olesinski, G. J. Abbaschian, *The As-Si (Arsenic-Silicon) system*, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* 6 (1985), 254.
96. J. Safarian, M. Tangstad, *J. Mater. Res.*, Vol. 26, No. 12, (2011), 1494.
97. H. Kodera, *Jpn. J. Appl. Phys.* 2, (1963), 212.
98. R. Yokoyama, T. Nakamura, T. Fujiwara, K. Hamaogi, K. Takatani, *J. Crystal Growth*, 468, (2017), 905.
99. V.V. Kalaev, *J. Crystal Growth*, 532, (2020), 125413.
100. Burton JA, Prime RC, Slitcher WP, *J Chem Phys*, (1953), 21, 1987.
101. H. D. Chiou, *Journal of The Electrochemical Society*, 152(4), (2005), G295.
102. V.V. Kalaev, D.P. Lukanin, V.A. Zabelin, Yu.N. Makarov, J. Virbulis, E. Dornberger, W. von Ammon, *J. Crystal Growth*, 250, (2003), 203.
103. O. A. Noghabi, M. M'Hamdi, M. Jom'aa, *J. Crystal Growth*, 318, (2011), 173.

104. J. Zhang, J.C. Ren, D. Liu, *Results in Physics*, 13, (2019), 102127.
105. H. Jeong, Y. Lee, M. Ji, G Lee and H. Chung, *J. Mechanical Science and Technology*, 24, (2010), 407.
106. V. V. Kalaev, I. Y. Evstratov, Y. N. Makarov, *J. Crystal Growth*, 249, (2003), 87.
107. W. Su, R. Zuo, K. Mazaev, V. Kalaev, *J. Crystal Growth*, 312, (2010), 495.
108. H. J. Jeon, H. Park, G. Koyyada, S. Alhammadi, J. H. Jung, *Processes*, 8, 1077, (2020), 1.
109. V. V. Kalaev, D. Borisov, A. Smirnov, *J. Crystal Growth*, 580, (2022), 126464.
110. V. V. Voronkov, *Processes at the boundary of a crystallization front. Kristallografiya*, 19, (1974), 922.
111. Sebastian Gruner, Christian Kranert, Thomas Jau, Tina Sorgenfrei, Christian Reimann, Jochen Friedrich, *Crystals*, 12, 1575, (2022).

研究業績

学術論文

1. K. Sueoka, Y. Mukaiyama, S. Maeda, M. Iizuka, and V.M. Mamedov, “Computer Simulation of Concentration Distribution of Intrinsic Point Defect Valid for All Pulling Conditions in Large-Diameter Czochralski Si Crystal Growth”, ECS J. Solid State Sci. Technol. 8 (4), (2019), 228.
2. Y. Mukaiyama, K. Sueoka, S. Maeda, M. Iizuka, V.M. Mamedov, “Numerical analysis of effect of thermal stress depending on pulling rate on behavior of intrinsic point defects in large-diameter Si crystal grown by Czochralski method”, J. Crystal Growth, 531, (2020), 125334.
3. Y. Mukaiyama, K. Sueoka, S. Maeda, M. Iizuka, V.M. Mamedov, “Unsteady numerical simulations considering effects of thermal stress and heavy doping on the behavior of intrinsic point defects in large-diameter Si crystal growing by Czochralski method”, J. Crystal Growth, 532, (2020), 125433.
4. Y. Mukaiyama, K. Sueoka, “Numerical investigation of impact of crystal diameter fluctuations on intrinsic point defects distribution in Si crystal grown by Czochralski method”, J. Crystal Growth, 595, (2022), 126814.
5. Y. Mukaiyama, V.V. Artemyev, K. Sueoka, “Numerical analysis of constitutional supercooling in heavily doped silicon crystals grown using the Czochralski method”, J. Crystal Growth, 597, (2022), 126844.

6. Y. Mukaiyama, Y. Fukui, T. Taishi, Y. Noda, K.Sueoka, “Evaluation of numerical simulation of constitutional supercooling during heavily Boron-Doped silicon crystal growth using Cz method”, J. Crystal Growth, 619, (2023), 127333.

国際会議論文

1. Y. Mukaiyama, K. Sueoka, S. Maeda, M. Iizuka, V.M. Mamedov, “Numerical Simulation Considering Effect of Thermal Stress and Heavy Doping for Behavior of Intrinsic Point Defects in Large-diameter Si Crystal Growing by Czochralski Method”, Proceeding of The Forum on the Science and Technology of Silicon Materials, (2018), p.331-341.
2. Y. Mukaiyama, Y. Fukui, T. Taishi, V. Artemyev, Y. Noda, K. Sueoka, “Numerical Modeling and Evaluation of Constitutional Supercooling during Silicon Single Crystal Growth by Cz Method”, Proceeding of The 8th International Symposium on Advanced Science and Technology of Silicon Materials, (2022), p.95-99.

解説論文

1. 向山裕次, 末岡浩治, ”不純物と熱応力の効果を考慮したCz法によるシリコン単結晶成長における点欠陥挙動に関する数値解析”, 日本結晶成長学会誌 Vol. 49, No. 4 (2022), 49-4-02.

国内学会発表

1. 末岡浩治, 向山裕次, 前田進, 飯塚将也, V.M.Mamedov, “大口径 CZ-Si 結晶育成における点欠陥挙動の数値シミュレーション”, 第 79 回応用物理学会秋季学術講演会 (2018) (愛知・日本).

2. 向山裕次, ”結晶成長シミュレーションの最前線と課題～エンジニアリングツールとしての結晶成長シミュレーション～ Forefront and Challenging of Crystal Growth Modeling”, 145 委員会パワーデバイス用シリコンおよび関連半導体材料に関する研究会 (第 6 回) (2018) (神奈川・日本).
3. 末岡浩治, 向山裕次, 前田進, 飯塚将也, V.M. Mamedov, ”大口径 CZ-Si 結晶育成における点欠陥挙動の数値シミュレーション”, 日本機械学会 第 31 回計算力学講演会 (2018) (徳島・日本).
4. 向山裕次, V. Artemyev, V. Kalaev, 末岡浩治, ”数値解析による Cz 法シリコン単結晶成長時の組成的過冷却に関する研究”, 第 82 回応用物理学会秋季学術講演会 (2021) (オンライン).
5. 向山裕次, V. Artemyev, V. Kalaev, 太子敏則, 末岡浩治, ”Cz 法シリコン単結晶成長時の組成的過冷却現象に関する数値解析”, 第 50 回結晶成長国内会議 (2021) (オンライン).
6. 向山裕次, 福井勇希, 太子敏則, V. Artemyev, V. Kalaev, 末岡浩治, ”Cz 法シリコン単結晶成長時の組成的過冷却に関する数値解析とその評価”, 第 69 回応用物理学会春季学術講演会 (2022) (神奈川・日本).
7. 向山裕次, 末岡浩治, ”数値解析による Cz 法ヘビードーピングシリコン単結晶成長時の成長界面における点欠陥生成挙動に関する研究”, 第 83 回応用物理学会秋季学術講演会 (2022) (宮城・日本).

国際学会発表

1. K. Sueoka, S. Yamaoka, K. Kobayashi, S. Maeda, Y. Mukaiyama, M. Iizuka, and V.M. Mamedov, “Computer Simulation of Intrinsic Point Defect Distribution Valid for All Pulling Conditions in Large-diameter Czochralski Si Crystal Growth”, AMERICAS INTERNATIONAL ON ELECTROCHEMISTRY AND SOLID STATE SCIENCE (2018) (Cancun, Mexico).
2. Y. Mukaiyama, K. Sueoka, S. Maeda, M. Iizuka, and V.M. Mamedov, “Numerical modeling of effect of thermal stress and heavy doping for behavior of intrinsic point defects in large-diameter Si crystal growing by Czochralski method”, The 9th International Workshop on Modeling in Crystal Growth (2018) (Hawaii, USA).
3. Y. Mukaiyama, K. Sueoka, S. Maeda, M. Iizuka, V.M. Mamedov, “Numerical Simulation Considering Effect of Thermal Stress and Heavy Doping for Behavior of Intrinsic Point Defects in Large-diameter Si Crystal Growing by Czochralski Method”, The 8th Forum on the Science and Technology of Silicon Materials (2018) (Okayama, Japan).
4. Y. Mukaiyama, K. Sueoka, S. Maeda, M. Iizuka, V.M. Mamedov, “Unsteady Numerical Simulation Considering Effect of Thermal Stress and Heavy Doping on Behavior of Intrinsic Point Defects in Large-diameter Si Crystal Growing by Czochralski Method”, 19th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy, (2019) (Colorado, USA).
5. K. Sueoka, Y. Mukaiyama, S. Maeda, M. Iizuka, V.M. Mamedov, “Computer Simulation of Intrinsic Point Defect Distribution Valid for All Pulling Conditions in Large-diameter Czochralski Si Crystal Growth, 18th Conference Gettering and Defect Engineering in

Semiconductor Technology (2019) (Zeuthen, Germany).

6. V.M. Mamedov, Y. Mukaiyama, M. Iizuka, V. Kalaev, A. Smirnov, S. Maeda, K. Sueoka, “Numerical modeling of effect of thermal stress and heavy doping for behavior of intrinsic point defects in large-diameter Si crystal growing by Czochralski method”, 18th Conference Gettering and Defect Engineering in Semiconductor Technology (2019) (Zeuthen, Germany).
7. Y. Mukaiyama, K. Sueoka, S. Maeda, M. Iizuka, and V. M. Mamedov, “Numerical Modeling of Effect of Thermal Stress and Heavy Doping for Behavior of Intrinsic Point Defects in Si Crystal Growing by Czochralski method”, International Conference on Simulation of Semiconductor Processes and Devices (SISPAD), (2020) (Online).
8. Y. Mukaiyama, Y. Fukui, T. Taishi, V. Artemyev, Y. Noda, K. Sueoka, “Numerical Modeling and Evaluation of Constitutional Supercooling during Silicon Single Crystal Growth by Cz Method”, The 8th International Symposium on Advanced Science and Technology of Silicon Materials (2022) (Okayama, Japan).
9. Y. Mukaiyama, Y. Fukui, T. Taishi, V. Artemyev, Y. Noda, K. Sueoka, “Evaluation of Numerical Modeling on Constitutional Supercooling during Heavily Boron Doped Silicon Single Crystal Growth using Cz Method”, 20th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy, (2023) (Naples, Italy).

謝辞

本研究を進めるにあたり，指導教官である岡山県立大学情報工学部の末岡浩治教授には，的確な御指導および御鞭撻を賜りました．特に，研究が中々進まない中でも，暖かく見守りご支援いただいたことに深く感謝申し上げます．

また，本論文の審査にあたり，副査をお引き受け頂きました岡山県立大学情報工学部の尾崎公一教授，野田祐輔准教授に深く感謝致します．

本研究は，岡山県立大学情報工学部情報工学科応用物理学研究室において進められたものです．ゼミなどを通して有益な議論をさせて頂きました．岡山県立大学客員教授（グローバルウェーブズ・ジャパン株式会社）の泉妻宏治様はじめ，研究室の皆様 に心より感謝いたします．

第3章および4章の研究を進めるにあたり，グローバルウェーブズ・ジャパン株式会社の前田進様，神山栄治様には的確なご助言を賜りました．深く感謝いたします．

第6章の研究を進めるにあたり，信州大学工学部の太子敏則教授，福井勇希様には，実験データを提供いただきました．また，研究内容に関して深い議論をさせて頂きました．深く感謝いたします．

社会人博士の機会を頂きましたSTR Japan株式会社代表取締役社長 塚田佳紀氏ならびにSTR Group, Inc. CEO Roman Talalaev氏に心より御礼申し上げます．

本研究を進めるにあたり，研究内容に関して有益な議論をさせて頂きましたSTR Japan株式会社の飯塚将也氏，STR Group, Inc.のVladimir Kalaev氏，Vasif Mamedov氏，Vladimir Artemyev氏，Andrei Vorob'ev氏には，ここに深く感謝いたします．

最後に，本研究の遂行と本論文の作成には，今まで私をご支援いただきました家族含め多くの方々のおかげです．この場をお借りして感謝申し上げます．