

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	マランゴニ対流の不安定性が及ぼすシリコン結晶成長への影響
Title(English)	
著者(和文)	角地雅信
Author(English)	
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第5126号, 授与年月日:2002年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第5126号, Conferred date:2002/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

目次

1. 序論	1
1.1 半導体シリコン単結晶の重要性	1
1.2 シリコン単結晶成長	2
1.2.1 チョクラルスキー結晶成長	2
1.2.2 フローティング・ゾーン結晶成長	5
1.2.3 偏析現象	7
1.3 シリコン融液内対流	8
1.3.1 シリコン融液の性質	8
1.3.2 シリコン融液対流と結晶成長	9
1.4 マランゴニ対流の研究	11
1.4.1 液柱構造と平面構造	11
1.4.2 高プラントル数流体	15
1.4.3 低プラントル数流体	16
1.5 マランゴニ対流の3次元構造	17
1.6 過去の研究の問題点	21
1.7 本論文の構成	22
参考文献	25
2. シリコン融液の表面張力とその温度係数	27
2.1 はじめに	27
2.2 静滴法	27
2.3 浮遊液滴振動法による表面張力の測定	30
2.4 過去の表面張力測定結果	35
2.5 雰囲気酸素分圧の効果（静滴法）	37
2.5.1 実験結果	37
2.5.2 酸素ガスと融液表面の理論的考察	40
2.6 雰囲気酸素分圧の効果（浮遊液滴振動法）	45
2.6.1 実験方法	45

2.6.2 実験結果	47
2.6.3 考察	50
2.7 結論	52
参考文献	55
3. 位相シフト干渉法によるシリコン融液表面振動の測定	57
3.1 はじめに	57
3.2 過去の非接触測定	57
3.3 実験方法	58
3.3.1 シリコン溶融方法	58
3.3.2 位相シフト干渉法	62
3.4 実験結果と考察	66
3.4.1 外部振動の影響	66
3.4.2 シリコン融液表面振動	68
3.5 まとめ	68
参考文献	71
4. シリコン融液表面で発生する共鳴振動とマランゴニ対流に起因する振動	72
4.1 はじめに	72
4.2 共鳴振動の理論計算	73
4.3 実験方法	78
4.4 実験結果	78
4.5 考察	81
4.5.1 共鳴振動と理論値との比較	81
4.5.2 マランゴニ対流の3次元構造	87
4.6 まとめ	89
参考文献	92
5. シリコン融液液柱における固液界面振動の観察	93
5.1 はじめに	93

5.2 実験装置	94
5.2.1 固液界面観察方法	94
5.2.2 上下界面温度差測定法	98
5.2.3 熱電対	100
5.3 固液界面振動と温度振動の関係	102
5.4 固液界面振動と周波数の関係	109
5.5 固液界面振動に及ぼす酸素分圧の効果	112
5.6 まとめ	115
参考文献	117
6. 固液界面振動の2方向観察	119
6.1 はじめに	119
6.2 実験方法	119
6.3 実験結果	122
6.4 考察	126
6.5 まとめ	129
参考文献	130
7. シリコン結晶成長に及ぼす雰囲気酸素分圧の効果	131
7.1 はじめに	131
7.2 実験方法	132
7.2.1 FZ 結晶成長法	132
7.2.2 成長縞の観察	138
7.3 実験結果	139
7.3.1 回転の影響	139
7.3.2 酸素分圧の効果	144
7.4 考察	147
7.4.1 マランゴニ数とレイリー数	147
7.4.2 成長縞に対する酸素分圧の効果	148
7.5 まとめ	149

参考文献	151
8. 結論	152
謝辭	155
研究業績	156

本論文の構成

マランゴニ対流の不安定性が及ぼす
シリコン結晶成長への影響

序論(第1章)

シリコン融液の表面張力とその温度係数
の酸素分圧依存性(第2章)

マランゴニ対流の不安定性による振動
・位相シフト法による表面振動の測定(第3章, 第4章)
・固液界面振動の観察(第5章, 第6章)
・マランゴニ不安定性の周方向モード(第4章, 第6章)
・固液界面振動に及ぼす雰囲気酸素分圧の影響(第5章)

シリコン結晶成長に及ぼすマランゴニ不安定性
と酸素分圧の影響(第7章)

結論(第8章)

第1章 序論

1.1 半導体シリコン単結晶の重要性

IC や LSI などの電子デバイスは、現在の高度情報化社会において必要不可欠なものとなっている。電子デバイスの基板に使われるのは主として半導体シリコン単結晶である。シリコン単結晶は不純物を添加することによって電子や正孔を必要な量だけ作り出すことができる。このような特徴を持つことで電気伝導型と抵抗率を変えることができ、整流作用や増幅作用などの効果が生まれる。またシリコンは、資源が豊富であること、結晶の大量生産が容易であること、そしてデバイスプロセスで微細加工が容易なことも電子デバイスに使われる利点となっている。電子デバイスには化合物半導体が使われることもある。Ⅲ-V 族化合物半導体の GaAs はシリコンよりもバンドギャップが大きく高温で安定であること、電子の移動度がシリコンの約 6 倍であることから高速の信号処理が可能であるなど、シリコンより電気特性は優れている。超高速デバイスには GaAs が使われているが、大量生産が困難であるため生産量は少ない。そのため電子デバイスに関しては、シリコンを用いたものが主流となっている。

シリコン単結晶は通常、融液から製造される。その手法にはチョクラルスキー法 (CZ 法) とフローティング・ゾーン法 (FZ 法) があるが、現在、シリコン単結晶の 95% 以上は CZ 法によって生産されている。CZ 法によって作られる結晶は信号処理用の集積回路、FZ 法によって作られる結晶は電力用のディスクリットデバイスに使われている。

ULSI デバイスの高集積化、微細化に対応してシリコンウェハには大口径化、高品質化が要求される。表 1-1 に International Technology Roadmap for Semiconductors(ITRS)によるデバイスのロードマップを示す¹⁾。現在、CZ 法によって作られるシリコンウェハの直径は 200mm から 300mm へと移行中で、将来的には 450mm 直径のウェハが主流になると考えられる。ウェハの直径を増大させることによって一枚のウェハから数多くのチップを得ることができ、コストを削減することができる。またデバイスの微細化にともない、ウェハ表面近傍での結晶欠陥が無視できなくなる。結晶欠陥はデバイスの歩留まりを低下

表 1-1 国際半導体ロードマップ (ITRS) (2000)

Year	1999	2000	2002	2008	2014
Wafer diameter(mm)	200	300	300	300	450
Edge exclusion(mm)	3	3	3	1	1
Particle size(nm)	>90	>90	>90	>35	>17.5
Particles(cm^{-2})	<0.13	<0.12	<0.14	<0.10	<0.10
Particles(#/wf)	<38	<81	<93	<73	<165
Site flatness (nm)	<180	<165	<130	<70	<35
Oxygen (ppma)	19-31	18-31	18-31	18-31	18-31

させるため、結晶欠陥をなくすことが試みられている。さらに酸素濃度の制御、ウェハ表面の平坦化、そしてウェハ外周部まで平坦度を上げる事（エッジエクスクルージョン）などが要求されている。このような要求に応えるため、結晶成長技術やウェハ処理技術の向上が必要とされている。結晶成長技術では酸素濃度の制御や結晶欠陥の除去などが必要とされる。酸素濃度や結晶欠陥は結晶・融液界面での熱物質輸送に大きく依存している。したがって融液内対流を解明し制御することが必要である。本研究では特に表面張力差によって生ずるマランゴニ対流について調べることを目的とする。

この章ではシリコン結晶成長技術について述べ、次にマランゴニ対流の挙動解明のためにこれまで行われてきた研究についてまとめる。

1.2 シリコン単結晶成長

1.2.1 チョクラルスキー結晶成長

チョクラルスキー法（CZ 法）はポーランド人 Czochralski によって 1917 年に金属の最大結晶化速度の測定に用いられた方法で²⁾、その後単結晶の育成に使われるようになった。この手法では図 1-1 のように、石英るつぼの中の多結晶シリコンを黒鉛ヒーターによって加熱溶解し、種結晶から単結晶を成長させる。現在直径 300mm の単結晶が商業生産され、直径 400mm の結晶も試験的に製造

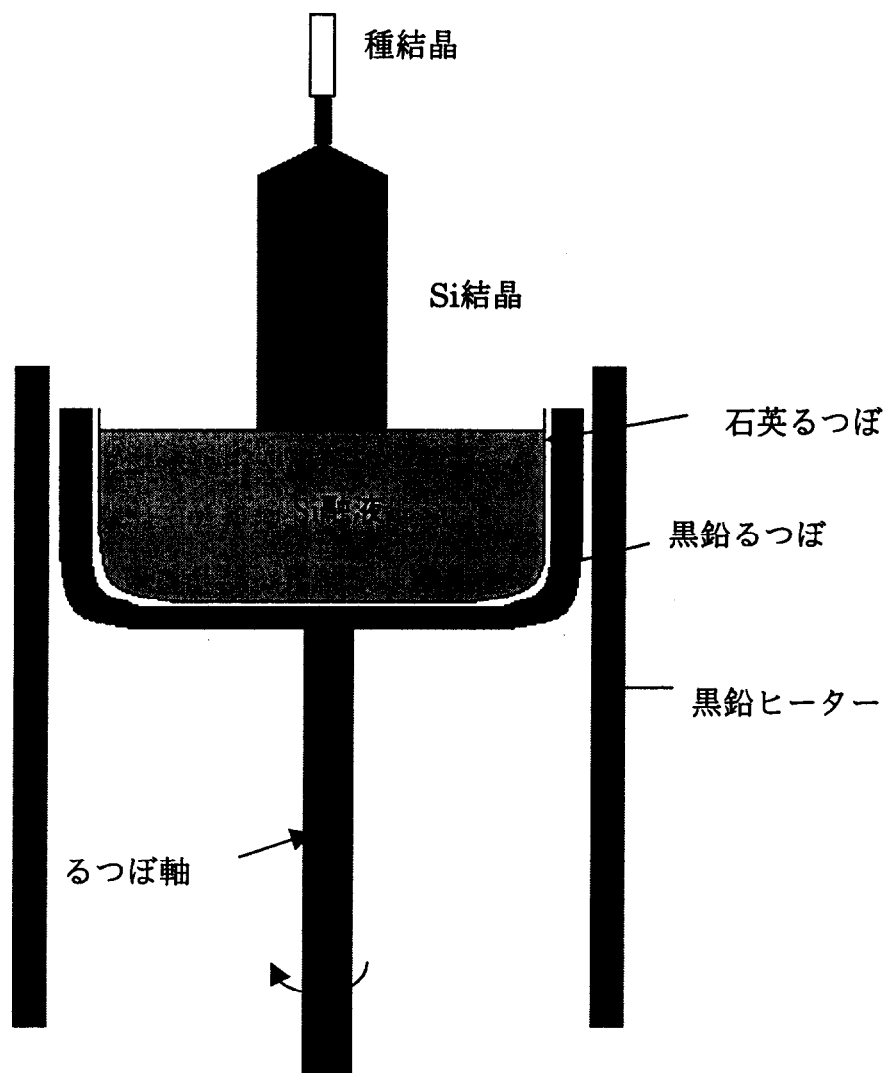


図 1-1 チョクラルスキー法 (CZ 法) による結晶成長

されている。CZ法で作られるシリコン単結晶は石英るつぼから溶け込む酸素を有効に利用して、超 LSI デバイスの基板に用いられている。現在商業的に作られるシリコン単結晶のほとんどは CZ 法によって生産されている。

CZ 法による単結晶成長過程は次のようになっている。

- ① 黒鉛るつぼ中にセットされた石英るつぼに多結晶シリコンを充填する。
- ② チャンバー内を真空に引き、アルゴン雰囲気置換し圧力を数十 Torr に調整する。アルゴンガスは数十 ml/min の流速で流し続ける。
- ③ 黒鉛ヒーターでシリコンを加熱溶融する。
- ④ 種結晶を融液に浸す。結晶径増加の前に種しぼりを行い、結晶を無転位化させる。晶癖線により無転位化を確認する。
- ⑤ 融液の温度を下げて直径を増大させ目標直径にする。
- ⑥ 目標直径に達したら引き上げ速度と融液温度を調節して目標直径を維持する。この工程で結晶にゴミなどが付着し有転位化することがある。この場合結晶を再溶融して④の工程からやり直す。
- ⑦ 所定の結晶長さまで達したら、成長の終了部を円錐形にする丸め工程に入る。円錐形の先端を融液表面からゆっくりと離して引き上げ終了となる。

CZ 法による結晶ではるつぼから溶解した酸素が結晶に取り込まれる。この酸素はデバイスプロセスで転位の発生防止と、不純物のゲッタリングという 2 つの効果を持つ。ここで不純物のゲッタリングとは、素子形成中に侵入する不純物重金属原子をシリコン結晶中に析出した SiO_2 微結晶とシリコンの界面に吸収させる手法である。結晶に取り込まれた酸素を有効に利用するために、デバイスの種類、規模、製造プロセスに応じて結晶中の酸素濃度を最適の濃度に制御する必要がある。酸素は石英るつぼから溶け込み、融液内の対流などによって結晶融液界面まで運ばれる。融液対流は磁場を印加することによって制御することが 1950 年代に既に知られていた。磁場を印加することによりるつぼからの酸素の溶解量、融液中の酸素の移動量、融液表面からの酸素の蒸発量を制御することができる。磁場を印加する方式を MCZ という。最近融液にさらに電流を流して対流を制御する方式 (EMCZ) も考案されている³⁾。

CZ 法での問題点にはそれ以外に、ドーパントの偏析による成長軸方向の抵抗率の不均一分布がある。これはドーパントの偏析係数が 1 より小さく、結晶成

長に伴って融液内のドーパント濃度が大きくなるためである。p 型半導体結晶用のドーパントとして用いられるボロンの平衡偏析係数は 0.8 で偏析現象が比較的弱い。一方 n 型半導体結晶用のリンやアンチモンでは 0.35 または 0.023 とボロンよりも小さく、成長した結晶のドーパント濃度の変化が大きい。この問題を解決するため連続充填引き上げ法が開発された。これは偏析現象による融液内でのドーパント濃度の上昇を、新しい原料を連続的に充填することにより調整するものである。

また偏析防止と融液対流抑制の両方を同時に行える手法として二層引き上げ法が開発された。これは全部の原料を熔融した後、融液下部を凝固させて結晶成長を行うものである。融液下部を低温にすることで融液対流を抑制することができ、また結晶引き上げに伴って融液下部のシリコン固層を連続的に熔融することでドーパントの偏析を抑えることもできる。

1.2.2 フローティング・ゾーン結晶成長

フローティング・ゾーン法（FZ 法）は図 1-2 のように原料棒の一部をるつぼを使わずに熔融し、その熔融帯を移動して単結晶化を行う方法である。この手法は 1953 年に Keck らによって発明された⁴⁾。この手法は無容器成長法なので酸素等に汚染されない。その結果高抵抗率結晶が得られ、主として高耐圧の電力用ディスクリットデバイスに使われる。FZ 法による結晶の最大口径は約 150mm で、CZ 法と比べると大口径の結晶成長は困難である。

FZ 法の製造工程は以下の通りである。

- ① カーボン製リングを高周波により赤熱し、その輻射により多結晶先端部を熔融し種結晶に溶着する。
- ② CZ 法と同じように種しぼりを行い、結晶を無転位化させる。
- ③ 直径増大の遷移領域では、計算機制御によりコイルの電力の入出力を調節して、融体の固化や滴下が起きないようにする。

CZ 法では偏析係数が 1 より小さいドーパントをドーブした場合、濃度境界層内のドーパントが全部結晶に取り込まれないため取り込まれなかったドーパントは拡散層にはじき出され融液内のドーパント濃度が増加する。そのため結晶の成長とともに融液中の不純物濃度が増大し、結晶の不純物濃度も増大する。し

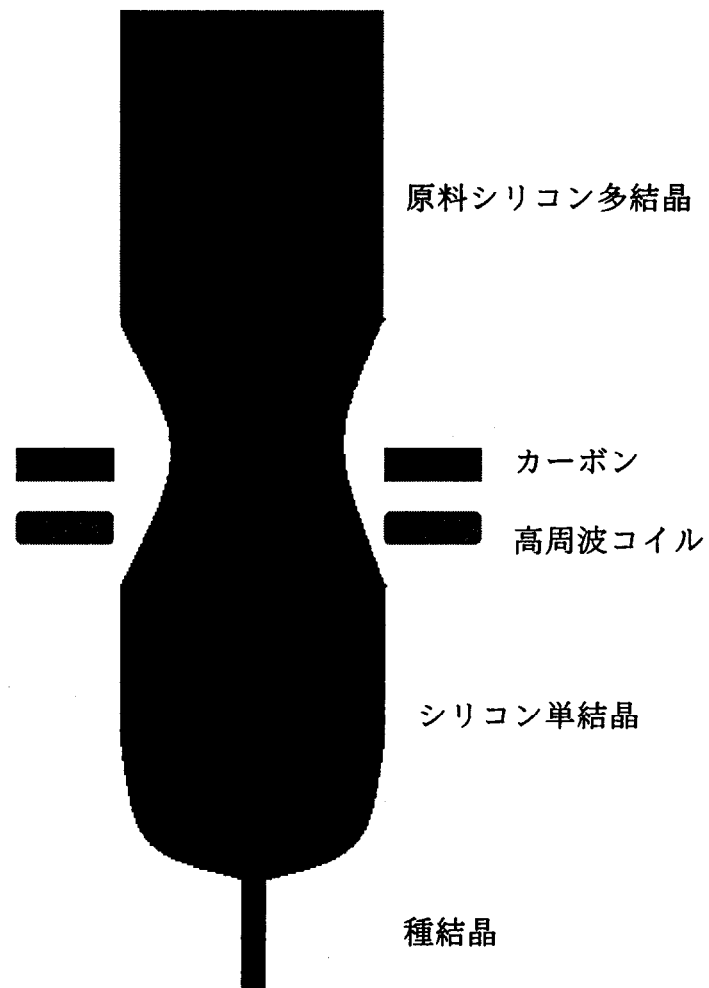


図 1-2 フローティング・ゾーン法（FZ 法）による結晶成長

かし FZ 法では結晶成長と共に融帯が移動するので、初期状態の濃度の多結晶が溶け込み、不純物濃度は CZ 法に比べより均一になるという利点がある。

FZ 法によって出来た結晶は酸素濃度が低いので機械的強度が弱い。そのため多くの熱処理工程を経るとウェハーは大きく反り、転位が多数発生する。そのため FZ 結晶は IC デバイスにはほとんど利用されない。

1.2.3 偏析現象

シリコンに不純物を添加すると融点が下がる。融点と不純物濃度の関係は液相と固相では異なっている。液相と固相が接している平衡状態では、液相の不純物濃度 C_L に対して固相の不純物濃度 C_S は小さくなる。この割合を k_0 と書き、

$$k_0 = C_S / C_L \quad (1-1)$$

これを注目する不純物の平衡偏析係数とよぶ。平衡偏析係数は不純物によって異なっており、表 1-2 のようにまとめられる。

平衡偏析係数は固相と液相が平衡状態にあると仮定したが、実際の結晶成長では成長速度が大きく平衡状態としては扱えない。つまり成長界面ではじき出された不純物が融液の方に拡散していく速さよりも成長界面の前進の速度が速いために、界面のところに濃度の高い層、いわゆる拡散境界層が形成される。そのため実際の偏析係数（有効偏析係数 k_{eff} ）は平衡偏析係数よりも大きな値を持つ。しかし成長界面での融液中の不純物濃度を知ることは不可能であり、(1-1) から有効偏析係数を直接求めることはできない。Burton, Plim, および Slichter は拡散境界層の厚さ δ を用いて k_{eff} を解析的に求め、次のような関係式を導いた⁵⁾。

$$k_{eff} = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0) \exp(-\delta \cdot V / D_1)} \quad (1-2)$$

ここで V は結晶の成長速度、 D_1 は融液中の拡散係数である。また δ は回転数 ω と以下のような関係がある。

$$\delta = 1.6 D_1^{1/3} \eta^{1/6} \omega^{-1/3} d^{-1/6} \quad (1-3)$$

ここで、 η と d はそれぞれ融液の粘性率と密度である。この式から分かるように、結晶の回転数を増すと成長界面で融液が攪拌されて境界層が薄くなり、 k_{eff} が大きくなる。融液の対流速度が変化すると δ が時間変化し、また振動流に起

表 1-2 主な物質の平衡偏析係数

元素	平衡偏析係数	最大固溶度 (atoms/cm ³)	拡散係数 (cm ² /sec)
B	0.8	1×10^{21}	9.1×10^{-2}
Al	2×10^{-3}	5×10^{20}	1.385
C	7×10^{-2}	3.3×10^{17}	0.33
P	0.35	1.3×10^{21}	3.85
As	0.3	1.8×10^{21}	0.38
Sb	2.3×10^{-2}	7×10^{19}	0.214
O	1.25	2.7×10^{18}	0.13

因する温度振動により成長速度 V も時間変化すると考えられている。従って振動流が発生すると k_{eff} が時間変化し、結晶への不純物取り込み量が成長方向に不均一になると考えられる。そのため融液内の対流を解明し制御することが重要となる。次の節でシリコン融液の対流と結晶成長との関連について述べる。

1.3 シリコン融液内対流

1.3.1 シリコン融液の性質

融液中の対流を解明することは、ドーパント不純物や酸素濃度分布を予測し制御する上で重要な課題である。融液に発生する対流は、浮力対流、結晶の回転によって発生する強制対流、表面張力の勾配によって発生するマランゴニ対流がある。

シリコンは固体では半導体だが、熔融すると自由電子の数が急増し金属的な性質を持つことが知られている。そのためシリコン融液は金属融液と同じように、粘性率が低く熱伝導率が高いという特徴がある。一般に流体の特徴はプラントル数 Pr という動粘性率 ν と熱拡散率 κ との比で以下のように表される。

$$Pr = \nu / \kappa \quad (1-4)$$

プラントル数は対流の不安定性が粘性と熱拡散のどちらに大きく影響されるかを示す無次元数である。プラントル数は物質によって決まっています、シリコン

表 1-3 シリコン融液の熱物性定数

密度(ρ)	$2.52 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$
比熱 (C_p)	$1.037 \times 10^3 \text{ Jkg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
粘性率 (μ)	$8.8 \times 10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{s}$
動粘性率 ($\nu = \mu / \rho$)	$3.49 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$
熱伝導率 (λ)	$56 \text{ W/m} \cdot \text{K}$
熱拡散率 ($\kappa = \lambda / C_p \cdot \rho$)	$2.14 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$
表面張力 (γ)	$874 \times 10^{-3} \text{ Nm}^{-1}$
圧縮率	$2.6 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{N}^{-1}$
体積熱膨張率 (α)	$1.43 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$

融液の場合約 0.01, 水では 8.1 (15℃), 7.1 (20℃) である. その他シリコン融液の熱物性定数を表 1-3 に示す⁶⁾.

また対流の強さは強制対流はレイノルズ数(Re), 浮力対流はグラスホフ数(Gr), マランゴニ対流はマランゴニ数(Ma)などの無次元数で表される.

$$Re = \omega L^2 \rho^2 / \mu^2 \quad (1-5)$$

$$Gr = g\beta \Delta T L^3 \rho^2 / \mu^2 \quad (1-6)$$

$$Ma = |\partial\gamma / \partial T| \Delta T L / \mu \kappa \quad (1-7)$$

ここで ω , L , ρ , μ , g , β , ΔT , γ , κ はそれぞれ流体の回転数, 代表長, 流体の密度, 粘性率, 重力加速度, 体膨張係数, 温度差, 表面張力, 熱拡散率である. これらの式で分母は対流を抑制しようとするパラメーター, 分子は対流の駆動力となるパラメーターを表す. シリコン融液のように粘性係数が小さい流体は, 速度境界層が薄く, 速度の空間的な変化量が大きくなる. そのため壁付近の流体に大きなせん断応力が作用し, 流れ場が時間依存性を持つようになる. このような流れは振動流という分類に入る. 振動流はその複雑さがさらに増すと乱流と呼ばれる. 式(1-5)~(1-7)の無次元数が大きくなりある値を超えると, 対流は時間に依存しない定常流から振動流へと遷移する.

1.3.2 シリコン融液対流と結晶成長

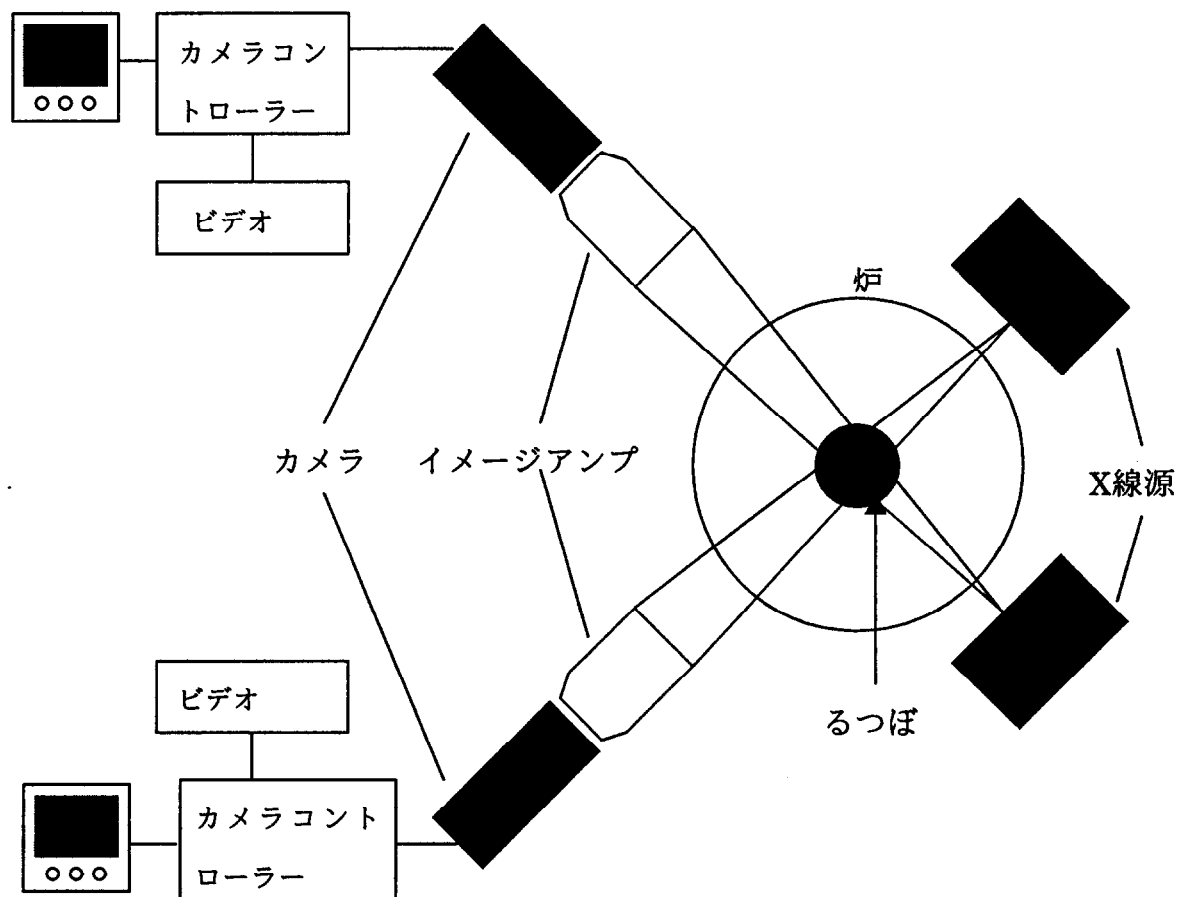


図 1-3 X線による融液対流の直接可視化

柿本らは X 線とトレーサー粒子を用いた手法で、CZ 炉内でるつぼの回転により発生するシリコン融液の対流を直接可視化した⁷⁾。この手法ではシリコン融液と同じ密度を有しかつ X 線に不透明なトレーサー粒子を融液内に入れ、その軌跡を 2 方向から観察し対流の構造を 3 次元的に観測する方法である (図 1-3)。CZ 炉内の対流を観察した結果、るつぼの回転速度を増加させると軸対称流から非軸対称流に遷移し、非軸対称流では回転系から観察した場合、渦構造を伴う乱流であることがわかった。また渡辺らは融液内対流の構造と固液界面形状及び結晶に取り込まれた酸素濃度の分布との関連を調べた⁸⁾。図 1-4 のように固液界面形状は非軸対称流では融液に向かって凸型になるが、軸対称流になるとかもめの翼型の形状になる。また酸素濃度分布も軸対称流になるとより均一になることがわかった。酸素濃度分布が均一になったことは、軸対称流の方が非軸対称流より対流の振動が弱いことを示している。

るつぼの回転による強制対流だけでなく、マランゴニ対流もシリコン結晶の不純物濃度分布に影響を与えることが Eyer ら、ならびに Cröll らによって明らかにされた。Eyer らは微小重力下で FZ 法によりシリコン結晶を成長させ、成長した結晶の不純物縞を観察した⁹⁾。FZ 法ではコイルの高周波加熱や結晶の回転、そして浮力対流により不純物縞が発生することが考えられるが、これらの影響を取り除いた微小重力下の結晶成長でも、図 1-5 のように結晶には不純物縞が観察された。後に彼らは融液表面を酸化膜で覆うと不純物縞が消えることを発見し、微小重力下で成長させた結晶に見られた不純物縞は表面張力によって発生するマランゴニ対流に起因するものであることが明らかになった^{10,11)}。FZ 法だけでなく CZ 法でも自由表面が存在するので、マランゴニ対流は CZ 法で作られた結晶にも影響するはずである。強制対流や浮力対流についてはおよそそのことはわかっているが、マランゴニ対流についてはまだ明らかにされていないことが多い。従ってマランゴニ対流についても対流の解明、制御が必要である。

1.4 マランゴニ対流の研究

1.4.1 液柱構造と平面構造

マランゴニ対流は表面張力の差が駆動力となって生じる対流である。表面張

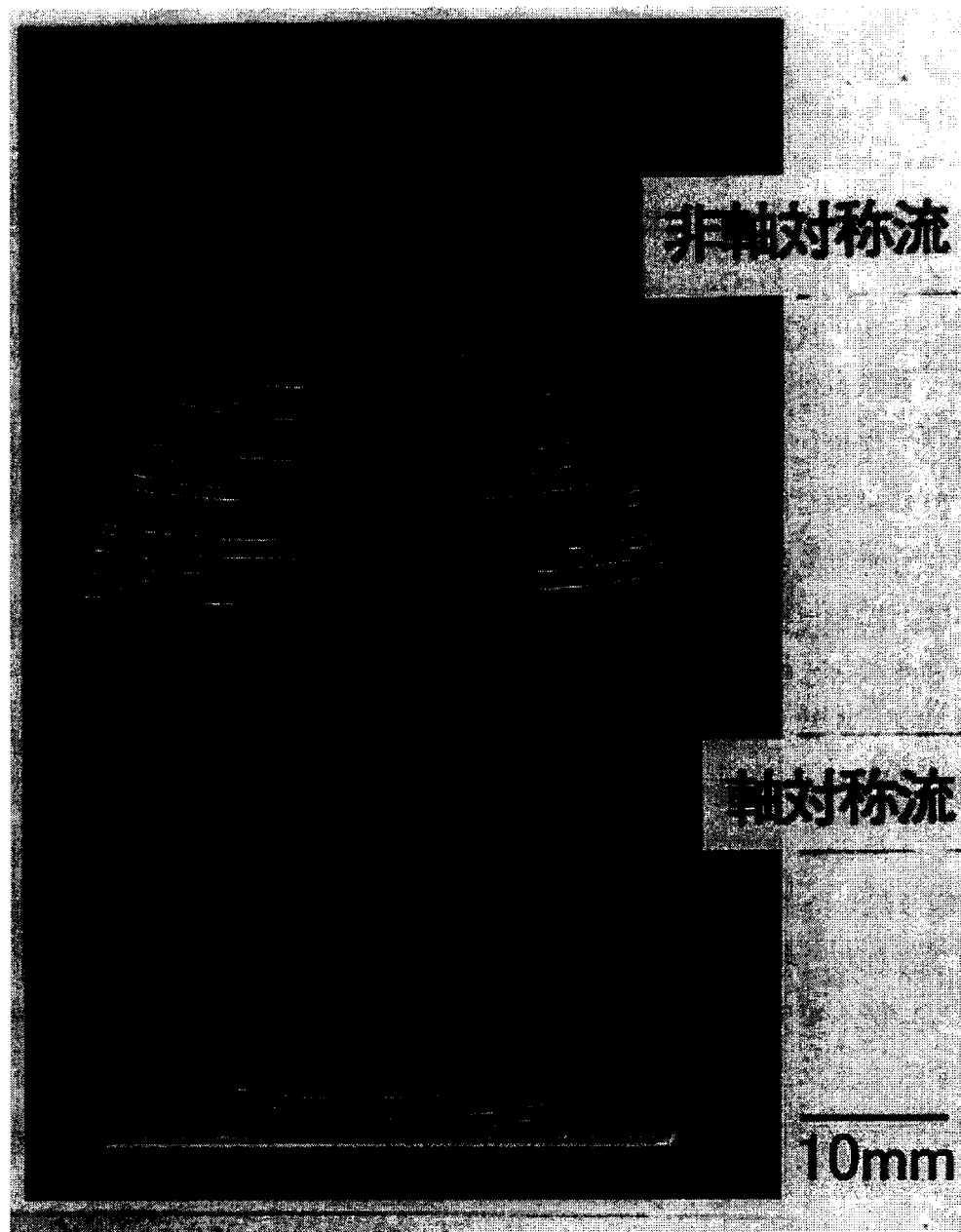


図 1-4 CZ 法で成長させた結晶の X 線トポグラフ⁸⁾. 上側は非軸対称流のときに成長し、下側は非軸対称流のときに成長した. 軸対称流のときに成長させた結晶の不純物縞の方がより均一になっているのがわかる.

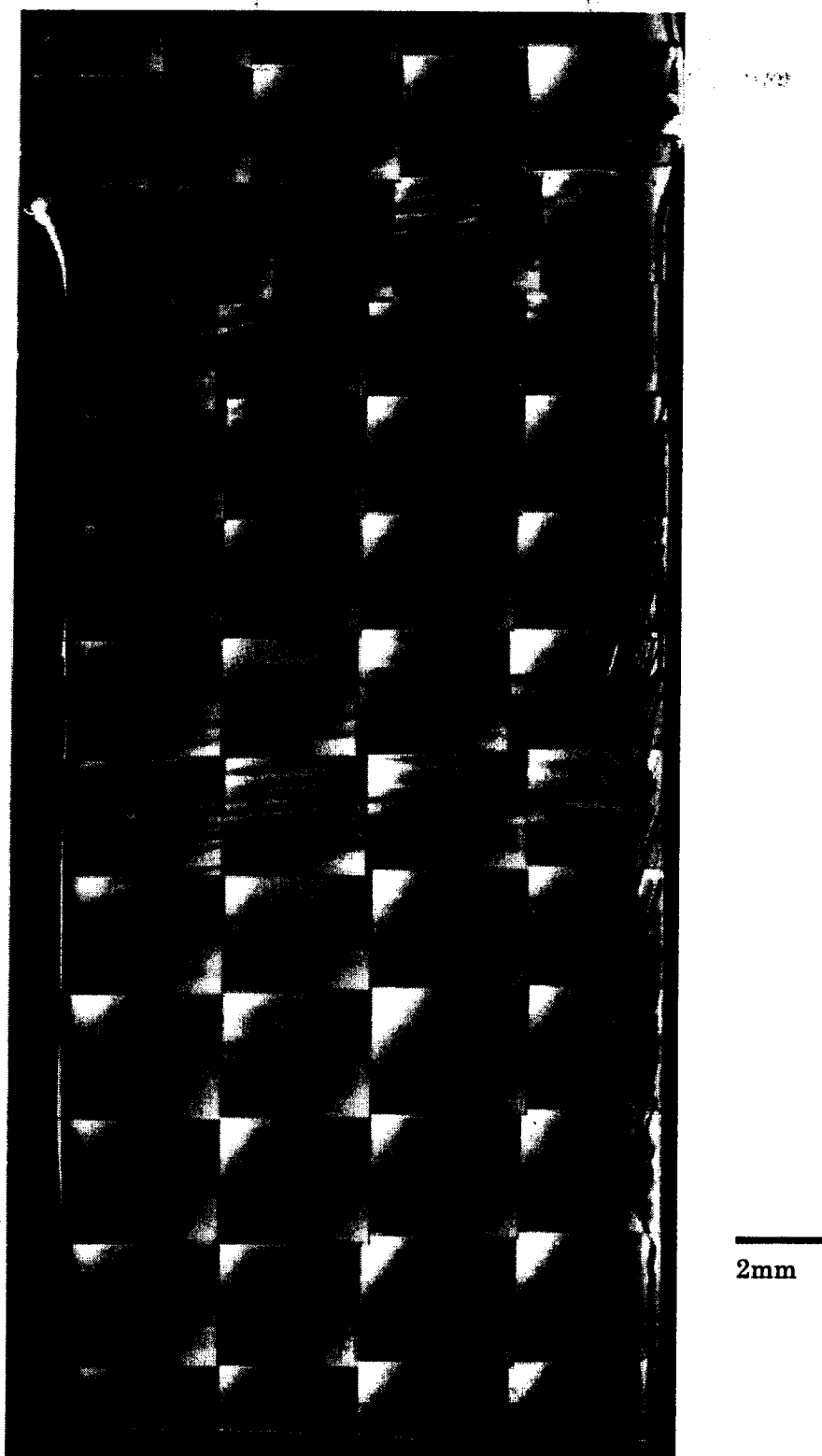


図 1-5 微小重力環境で成長した FZ 結晶の X 線トポグラフ¹¹⁾. マランゴニ対流に起因する不純物縞が見える.

力は温度変化や不純物濃度変化によって変化し、表面張力の低いところから高い所へ表面が引っ張られると、表面に流れが発生する。マランゴニ対流には表面の温度差に起因するものと、濃度差に起因するものがある。シリコン融液の場合、表面張力は温度が上昇するか酸素濃度が増加すると低下することが知られている。従って温度差マランゴニ対流は、CZ法では高温の石英るつぼ側から低温の結晶部分、FZ法では高温の融帯中心部分から低温の固液界面に対流が発生する。一方濃度差マランゴニ対流は石英るつぼを使うCZ法において、酸素濃度の高い石英るつぼ側から酸素濃度の低い結晶側へ流れが生じることになる。ここでは温度差マランゴニ対流について述べる。

浮力対流は液体の密度差によって生ずる対流だがマランゴニ対流は表面張力差によって生ずるので、マランゴニ対流は浮力対流の消失した微小重力下で顕在化する。FZ法ではCZ法に比べて体積に対する表面積の占める割合が大きいので、マランゴニ対流がより支配的となっている。FZ法は結晶成長のために用いられた手法であるので、より単純にマランゴニ対流の様子を調べるためには図1-6のようにFZ法を模擬したハーフゾーン法(HZ法)が適している。HZ法とは上下界面を固体ディスクで支えられた液柱構造のことを表す。FZ法では

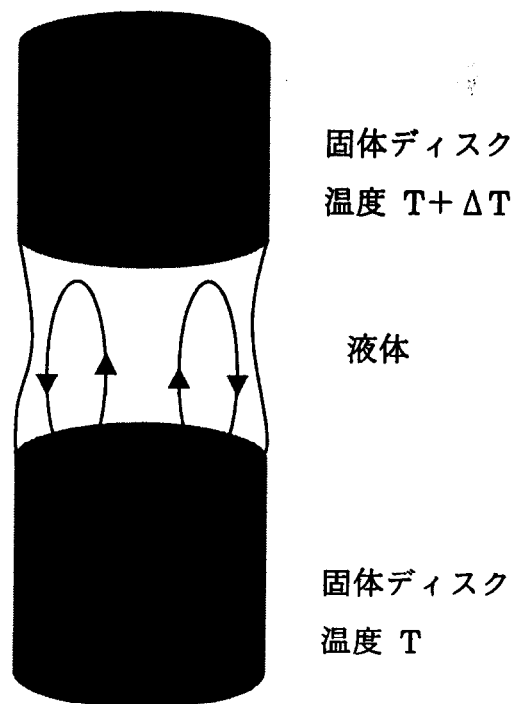


図 1-6 液柱構造で発生するマランゴニ対流

融帯中央部が最も高温で 2 方向に温度勾配がつけられているが、HZ 法では上側ディスクが高温で一方向にのみ温度差がつけられている。表面は高温部（上側）から低温部（下側）に引っ張られるので、図 1-6 で示したような対流が発生する。

一方 CZ 法では表面が平面の形をしているので液柱でのマランゴニ対流とは異なる。平面では水平方向に温度差をつけたときのマランゴニ対流と、垂直方向に温度差をつけた場合のベナール・マランゴニ対流の 2 種類がある。水平方向に温度差をつけた場合は液柱構造と同じように高温側から低温側へ表面での流れが発生する。一方ベナール・マランゴニ対流は蜂の巣型の対流パターンが発生することが知られている。ここでは液柱構造のマランゴニ対流について今までに行われてきた研究をまとめる。

1.4.2 高プラントル数流体

シリコン融液などの半導体、金属融液などの高温融液は実験が困難なため、透明なモデル流体を使って実験が行われることが多い。このような液体は高温融液に比べプラントル数が大きいいため高プラントル数流体と呼ばれる。通常 $Pr=1$ 以上の液体を高プラントル数流体と呼ぶ。高プラントル数流体はさらに Pr が 1 から 10 の間にある流体（アセトン、エタノールなど）を中プラントル数流体、 Pr が 10 以上の流体（シリコーン・オイルなど）を高プラントル数流体とに分けることがある。

高プラントル数流体のマランゴニ対流の挙動は実験、シミュレーションによって数多く研究されている。Preisser らはシリコーン・オイルで対流の可視化、温度振動の測定を行った¹²⁾。この研究でマランゴニ数を大きくすると軸対称定常流から非軸対称振動流へと遷移することがわかった。彼らは非軸対称振動流は軸の周りに m 回対称性を持つことを示し、 m とアスペクト比 Γ （液柱高さ/液柱半径）との間に以下のような関係を見出した。

$$m\Gamma \approx \text{const} \approx 2.2 \quad (1-8)$$

このような関係はシミュレーション計算においても見つかっている。この非軸対称振動流は進行波と定在波に分けられる。このような振動は hydrothermal wave と呼ばれ、平面でのマランゴニ対流においても観察されている¹³⁾。

定常流から振動流に遷移するときのマランゴニ数を臨界マランゴニ数といい Ma_c で表す。 Ma_c はプラントル数, アスペクト比に依存することがわかっている。振動流は基本周波数の他に倍周波数が現われることが実験, シミュレーションによって確かめられている。これは振動流の非線形性に由来するものである。

1.4.3 低プラントル数流体

金属・半導体融液はプラントル数が 0.1 以下で, マランゴニ対流は高プラントル数流体とは後述するような異なった性質を示す。このような融液は可視光による対流可視化が困難なため, シミュレーション, 成長した結晶の評価, X 線による対流の可視化, 温度振動測定などが行われている。

中村, 筋らは直径 10mm のシリコン液柱の温度振動を熱電対で測定し, またトレーサー粒子を融液内部に挿入して X 線で可視化することでシリコン融液にマランゴニ対流を実験的に調べた¹⁴⁻¹⁸⁾。これらの研究で, マランゴニ対流の 3 次元構造や雰囲気酸素分圧の効果などが明らかにされた。

シミュレーションによってわかったことは, 低プラントル数流体の場合軸対称定常流から振動流へと遷移する前に, 非軸対称定常流が存在する (図 1-7)。したがって低プラントル数流体の場合, 臨界マランゴニ数は 2 つ存在し, 軸対称定常流から非軸対称定常流に遷移する場合を Ma_{c1} , 非軸対称定常流から振動流に遷移する場合を Ma_{c2} と呼ぶ。シミュレーション計算によりシリコン融液 ($Pr=0.01$) の場合 HZ 法での Ma_{c2} は約 60 と求められている¹⁹⁻²¹⁾。低プラントル数流体の場合, 振動流の発生原因は熱的揺らぎではなく, 流体力学的な不安定性によるものとされている²²⁾。そのため低プラントル数流体では温度場の非対称が生じても定常流である領域が存在する。実験的には Cröll らがさまざまな条件で結晶を成長させ, マランゴニ対流によって不純物縞が現われるときと消えるときのマランゴニ数を調べ, FZ 法における Ma_{c2} を約 200 と見積もった²³⁾。また Schwabe らは高プラントル数流体の Ma_{c2} を調べ, プラントル数と Ma_{c2} の間の関係を見出し, HZ 法シリコン融液の Ma_{c2} を約 100 であると推定した²⁴⁾。Yang らは HZ 法スズ融液において発生するマランゴニ対流起因の温度振動を測定し,

$$Ma_{c2}=194 \pm 14 \quad (1-9)$$

という結果を導いた²⁵⁾。このように実験結果はシミュレーション計算の結果とオーダーは一致するものの、実験の方がやや大きい値を示している。

低プラントル数流体の場合非軸対称定常流は高プラントル数流体と同じように軸の周りに m 回対称性を持ち、 m とアスペクト比は式(1-8)のような関係を持つことがわかっている。振動流になると高プラントル数流体のような hydrothermal wave は現われず、振動流の 3 次元構造は複雑な構造になる。Leypoldt らは軸周りの対称性（波数） m を各成分に分解し、低プラントル数流体の振動流は $m=1$ や $m=2$ など複数のモードから構成されていることを示した。今石らも同様な振動流構造を示し、この他にねじれたモードや、高プラントル数流体と同じような回転モードが存在することも示している。また浮力対流や強制対流と同様にマランゴニ対流も磁場の影響を受ける事が実験、シミュレーション計算によって報告されている^{26,27)}。

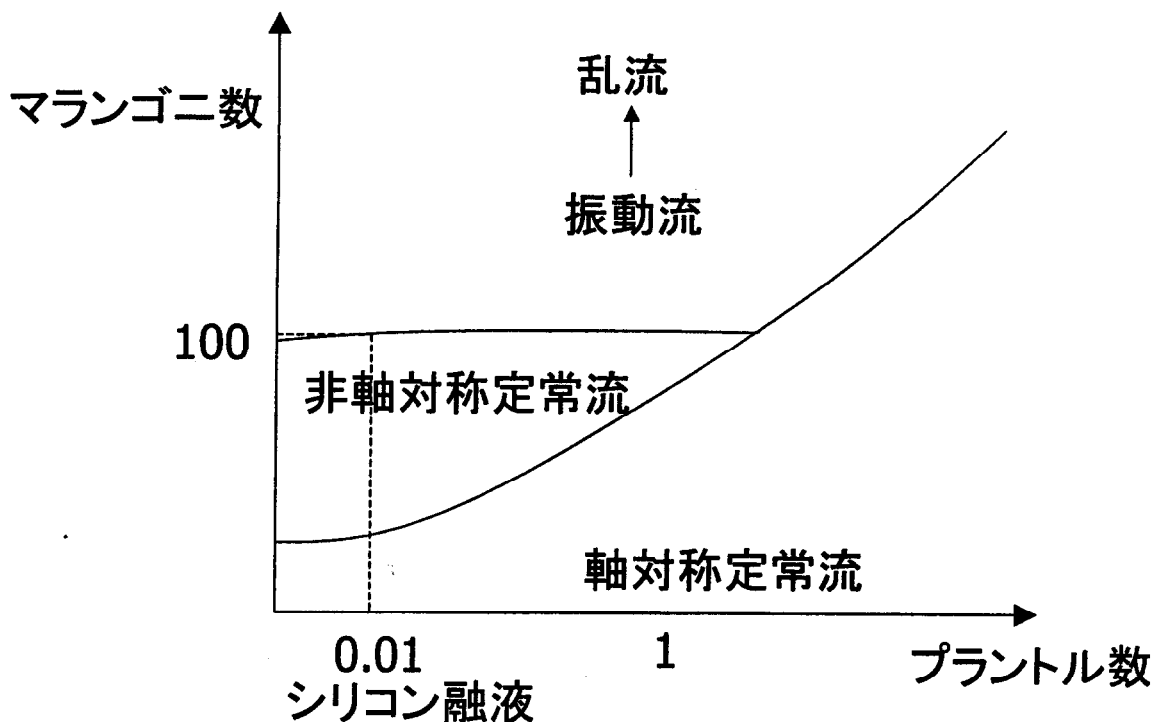


図 1-7 プラントル数と臨界マランゴニ数の関係

1.5 マランゴニ対流の 3 次元構造

振動マランゴニ対流の 3 次元構造は、高プラントル数流体($Pr=8.9$)の流体において Preisser らが実験的に調べた¹²⁾。この実験では液体にトレーサー粒子を入れ対流の速度場を観察した。この実験では臨界マランゴニ数を超えると対流が非軸対称になり、アスペクト比に応じて軸周りに m 回対称性が変化することがわかった。そして m とアスペクト比 Γ には式(1-11)のような関係があることがわかった。このとき対流の速度場は図 1-8 のように軸周りに回転する。これは平面におけるマランゴニ対流において発見された hydrothermal wave に相当する¹³⁾。高プラントル数流体の非軸対称性とアスペクト比の関係はシミュレーション計算によっても確かめられている^{22,28)}。Leypoldt らによると、高プラントル数流体の場合は時計周りあるいは反時計周りに回転する進行波と、定在波が共存するが、定在波は不安定で進行波に落ち着くとされている²⁰⁾。

一方低プラントル数流体の場合、定常流にも非軸対称性が存在していて、対流の速度場は高プラントル数流体の振動流と同じように軸周りに m 回対称性を持ち、この m もアスペクト比に依存し、(1-11)式と同じような関係があることがわかった²²⁾。周方向モード m は液柱の体積にも依存していて、アスペクト比 0.6 の液柱で細い液柱の場合は $m=1$ 、太い液柱になると $m=2$ のモードになることが Chen らによって計算されている²⁹⁾。低プラントル数流体の非軸対称定常流はマランゴニ数が小さいときにしか現われないので、実験的にはまだ確認されていない。非軸対称定常流から振動流に遷移すると速度場の軸周りの対称性は複雑になる。Leypoldt らは低プラントル数流体の振動流が、複数の波数 m からなる事を示した²⁰⁾。彼らは振動流を波数モード m と振動数 n でスペクトル分解した。 n は倍周波数を表し、 $n=1$ は基本周波数で非線形性により n 倍の周波数が現われる。 n が負のときは軸周りに逆方向に回転する振動、 $n=0$ のときは定常流を表す。スペクトル分解の結果、 n が偶数のときは m も偶数、 n が奇数のときは m も奇数になることを示した。特に $(m,n)=(2,0)$ と $(m,n)=(1,1)$ の振動が大きい。つまり定常流の $m=2$ モードと振動流の $m=1$ モードが顕著であることを意味している。この概念図を図 1-9 に示す。これと同様の振動モードが Levenstun らが定性的に描いている¹⁹⁾。今石らの報告では、さらにねじれたモードや、高プラントル数流体の振動流のように回転しながら振動するモードが

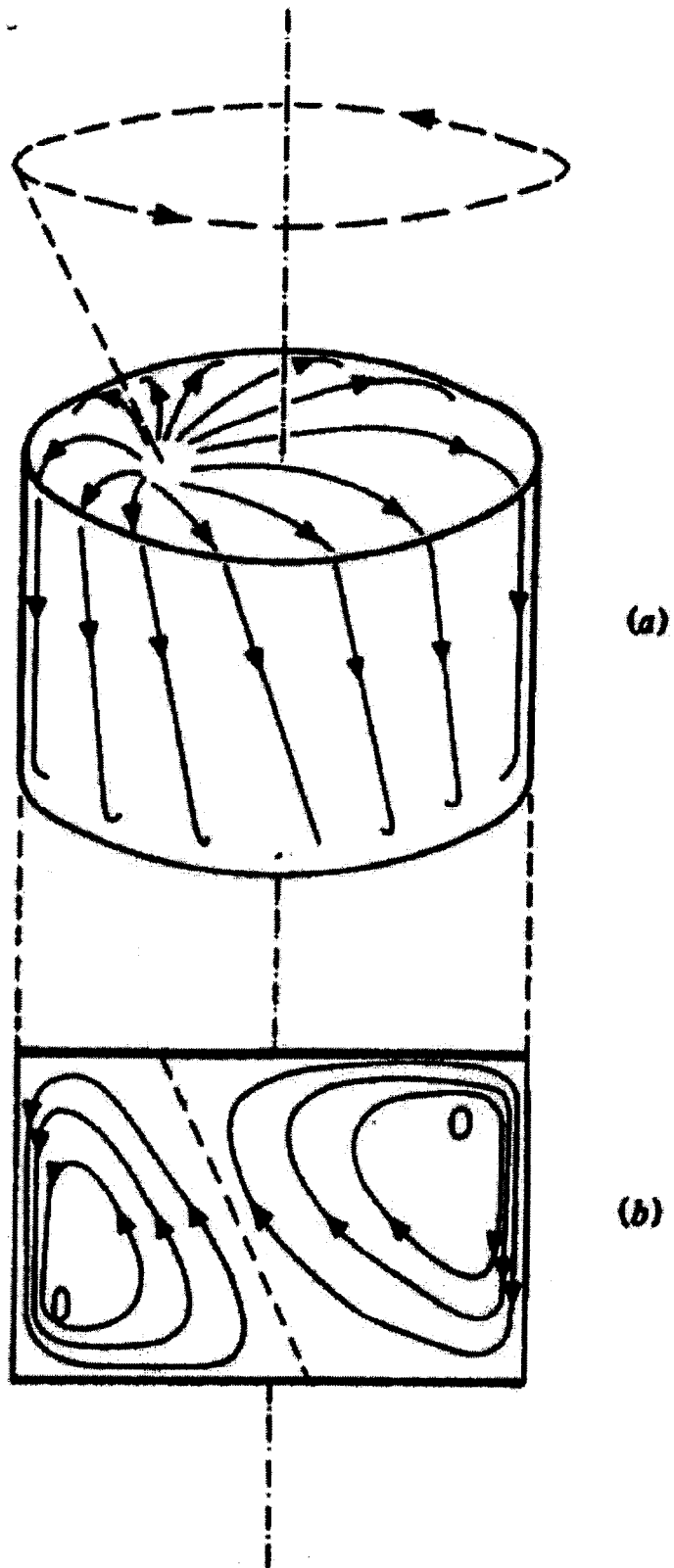


図 1-8 高プラントル数流体におけるマランゴニ対流の 3 次元構造の概念図 ¹²⁾

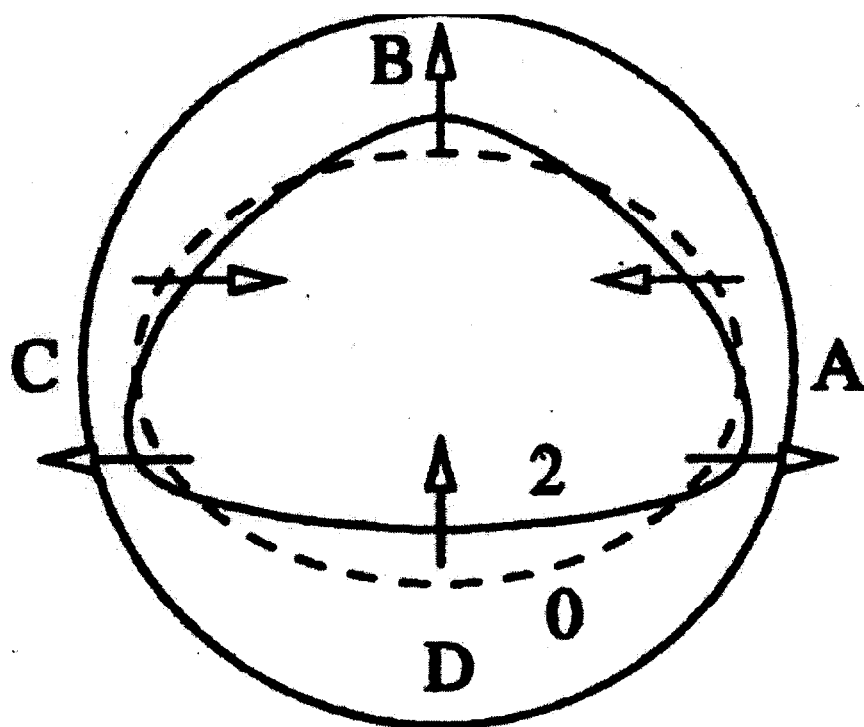


図 1-9 Leypoldt らが描いた低プラントル数流体の振動流モードの概念図²⁰⁾. 液柱の断面図で曲線は対流の渦の芯を表している.

あり、これらがアスペクト比に依存して現われるとしている¹⁹⁾。

実験的には中村らが、熱電対を4本挿入してマランゴニ対流に起因する温度振動を測定したり、トレーサー粒子をX線で可視化し対流を観察する事によって、温度場及び速度場の3次元構造を調べた¹⁴⁻¹⁶⁾。これらの実験では、高さ10mm、直径10mmの液柱形成時は $m=2$ モードが、液柱完成後は $m=1$ モードになることがわかった。これは高プラントル数流体の振動流や、低プラントル数流体の非軸対称定常流に見られるような(1-11)式のような関係があることを表しているが、彼らの実験では温度場の周方向モードは必ずしもそのようにはならないことがわかった¹⁵⁾。Doldらは中村らと同様に熱電対を4本融液に挿入して、これらの温度振動の相関から新しい温度場のモデルを提唱した³⁰⁾。このモデルはLeypoldtらやLevenstumらがシミュレーション計算で示された振動モードに近い形となっている。

1.6 過去の研究の問題点

このように、マランゴニ対流の研究も数多く行われるようになったがまだ未解決の問題も数多くある。以下にその問題点を挙げる。

低プラントル数流体における実験の問題点は、融液が高温であるため熱電対やトレーサー粒子が融液と反応する可能性があることである。またトレーサー粒子は直径0.5mmで、液柱の直径10mmに比べると無視できるほどの大きさではない。そのため微小な対流の観察ができない。熱電対も保護管が直径1mm以上で狭い領域での温度場を測定できない。さらにこのようなプローブが試料直径に比べ十分小さくないため対流の挙動を変えてしまう惧れがある。このような問題を解決するため、非接触でマランゴニ対流の挙動を解明する研究が必要である。今までにも表面振動や表面温度測定など幾つかの実験が行われたが、これらの研究では表面が共鳴振動など、外部の力によって誘起される振動の影響を大きく受けることを考慮していない。そのため非接触測定で測定された振動がマランゴニ対流の不安定性によるものであることを証明する必要がある。

次に酸素とシリコン融液のマランゴニ対流の関係についての課題がある。CZ法による結晶成長では石英るつぽから溶け込む酸素が融液中に大量に存在する。1.2.1で述べたように、酸素は転位の発生防止やゲッターリング効果がある。さら

に第2章で述べる向井らの実験結果で示されたように、表面張力の温度係数は雰囲気酸素分圧に大きく依存することがわかった³¹⁾。筋らはシリコン融液のマランゴニ対流における雰囲気酸素分圧の影響を調べた。地上実験での温度測定では酸素分圧を増加させる事によって温度振動が複数周期から単一周期へと変化する事が分かっている¹⁷⁾。航空機実験による微小重力実験では、酸素分圧が高いほどマランゴニ対流の流速が遅くなる¹⁸⁾。これらの結果は酸素分圧の増加に伴い表面張力の温度係数が減少するという向井らの実験結果を支持している。向井らの実験結果に従うと、酸素分圧の増加に伴いマランゴニ数が減少すると思われる。筋らの実験結果は酸素分圧の増加によってマランゴニ数が減少したためであると考えられる。彼らの実験ではバルク融液中のマランゴニ対流と酸素分圧の関係は明らかにしたが、酸素分圧と結晶成長との関係についてはまだ議論されていない。

1.7 本論文の構成

本章では、本研究の背景について述べた。シリコン結晶成長の方法として、CZ（チョクラルスキー）法とFZ（フローティングゾーン）法とがあることを述べ、いずれの結晶成長法においても熱物質輸送が結晶成長を支配していることを紹介した。その例として、対流が振動的になると不均一な成長縞が結晶に導入されることを述べた。対流には浮力に起因するものと表面張力に起因するマランゴニ対流とがあり、マランゴニ対流については、特に半導体や金属などの低プラントル数融液においては、解明が殆ど進んでいないことを述べた。そして低プラントル数流体のマランゴニ対流の研究では、非接触法が有効であることを主張した。本研究ではシリコン融液におけるマランゴニ対流の研究をさらに進展させるためには、新たな非接触測定法の開発が重要であることを述べた。さらに、流体力学的な見地からの研究だけではなく、実際に結晶を成長させ、マランゴニ対流が結晶成長に及ぼす効果を調べることが重要であることを述べた。

第2章では、マランゴニ対流の起源であるシリコン融液の表面張力とその温度係数について述べる。特に、シリコン融液の表面張力と温度係数に及ぼす雰囲気酸素分圧の関係について述べる。マランゴニ対流の強さを表すマランゴニ

数は表面張力の温度勾配に比例するので、表面張力の温度係数を正確に求めるはマランゴニ対流を研究する上で重要である。しかしながら、シリコン融液は高温で扱いにくいいため表面張力および温度係数の測定が困難であり、これまでの多くの測定値にばらつきが大きく、その原因として酸素の影響が考えられる。精密に雰囲気酸素分圧を制御した測定では、表面張力及びその温度係数が、雰囲気酸素分圧に大きく依存することがわかっている。第2章では、これまでに行われてきた、シリコン融液の表面張力とその温度係数の測定について考察し、併せて本研究において実施した電磁浮遊法による表面張力測定における結果を紹介する。

第3章ではマランゴニ対流に起因する表面振動の光学的測定法の意義を述べ、測定法の一つである位相シフト干渉法の特徴と原理について紹介する。位相シフト法はマランゴニ対流の不安定性などに起因する、表面振動を調べる上で優れた方法である。シリコン融液の微小な表面振動を調べるために、ブルーレーザーを用いた位相シフト干渉計を開発した。表面振動にはマランゴニ対流に起因する低周波の振動以外に、孤立した高い周波数の振動が見いだされ、これが共鳴振動によるものである可能性を示した。

第4章では、位相シフト干渉法によるシリコン融液柱の表面振動の解析結果について述べた。水銀を用いた測定例や、第3章で紹介した測定例では、共鳴振動によると思われる強い振動が観測されている。高い振動数の場合には、通常のビデオ観察では aliasing 効果により正確な振動ができないので、振動数を正確に決定するために本研究では高速カメラを用いて解析を行った。観測された孤立した振動数を有する表面振動は、理論解析の結果と比較することにより、シリコン融液の共鳴振動であることが結論できた。マランゴニ対流に起因する低い振動数を持つ表面振動を解析した結果、軸方向では定在波として存在し、周方向には回転する進行波であることが実験的に解明された。

第5章では、その存在を実証できたマランゴニ対流の不安定性による振動が、実際の結晶成長に及ぼす効果を検証することを目的とした。ここでは、マランゴニ対流の不安定性により、温度場が振動し、シリコン融液と固体シリコン（多結晶シリコン）の界面位置が振動することに注目して観測を行った。融液内部の温度振動と固液界面の振動に顕著な相関関係が見られることから、固液界面

の振動が温度場の振動によることを実証した。このことから、マランゴニ対流が振動的になると、成長率が振動するという既報の結果を支持できた。さらに、固液界面振動の振幅に雰囲気酸素分圧依存性が観察されたことから、固液界面振動の原因となっているマランゴニ対流が、酸素分圧に対して依存性を示すことが実証できた。

第6章では、液柱内部に存在する振動マランゴニ対流に起因する温度場の構造を調べるために、 135° 離れた2方向から同時に固液界面振動の観測を行った。2点からの観測において、同位相、逆位相、さらに時間のずれた位相関係を示すことが観測された。このことから、液柱内部には2回対称を示す温度場が形成され、これが1回対称的に振動していることが推定できた。このことは、数値シミュレーションの結果から報告されている不安定性の構造と一致を示した。

第7章では、これまでに述べたマランゴニ対流の不安定性が結晶成長に及ぼす効果を、実際にシリコン結晶を成長させて調べた。すなわち、マランゴニ対流を制御する因子として結晶成長時の雰囲気酸素分圧に注目し、異なる条件（炉内導入時の定義で $2.0 \times 10^{-8} \text{MPa}$ および $2.9 \times 10^{-6} \text{MPa}$ ）で結晶を成長させた。この結果、酸素分圧によって成長縞の不均一性が異なることが判明し、マランゴニ対流が結晶成長に影響を及ぼしていることを実証でき、シリコン結晶成長における結晶品質の新たな制御法としての可能性を示した。

第8章では、本研究の成果を総括し、残された課題について言及した。

参考文献

- 1) ITRS のホームページで最新のロードマップが見られる.
<http://public.itrs.net>
- 2) J. Czochralski, Z. Phys. Chem. 92 (1917) 219.
- 3) M. Watanabe, M. Eguchi and T. Hibiya, Jpn. J. Appl. Phys. 38 (1999) L10.
- 4) P. H. Keck and M. J. E. Golay, Phys. Rev. 89 (1953) 1297.
- 5) J. A. Burton, R. C. Prim and W. P. Schlichter, J. Chem. Phys. 21 (1958) 1987.
- 6) S. Nakamura and T. Hibiya, Int. J. Thermophysics 13 (1992) 1061.
- 7) K. Kakimoto, M. Watanabe, M. Eguchi and T. Hibiya, J. Crystal Growth 126 (1993) 435.
- 8) M. Watanabe, M. Eguchi, K. Kakimoto, H. Ono, S. Kimura and T. Hibiya, J. Crystal Growth 151 (1995) 285.
- 9) A. Eyer, H. Leiste and R. Nitsche, Proceedings of the Fifth European Symposium on Materials Sciences under Microgravity, Schloß Elmau, 1984 (ESA SP-222) 173.
- 10) A. Cröll, W. Müller and R. Nitsche, J. Crystal Growth 79 (1986) 65.
- 11) A. Cröll, W. Müller-Sebert, K. W. Benz and R. Nitsche, Microgravity Sci. Tech. 3 (1991) 204.
- 12) F. Preisser, D. Schwabe and A. Scharmann, J. Fluid Mech. 126 (1983) 545.
- 13) R. J. Riley and G. P. Neitzel, J. Fluid Mech. 359 (1998) 143.
- 14) S. Nakamura, T. Hibiya, K. Kakimoto, N. Imaishi, S. Nishizawa, A. Hirata, K. Mukai, S. Yoda and T. S. Morita, J. Cryst. Growth 186 (1998) 85.
- 15) S. Nakamura, T. Hibiya, N. Imaishi, S. Yoda, T. Nakamura and M. Koyama, Microgravity Sci. Tech. 12 (1999) 56.
- 16) S. Nakamura, T. Hibiya, N. Imaishi, and S. Yoda, Adv. Space. Res. 24 (1999).
- 17) T. Azami, S. Nakamura, T. Hibiya and K. Mukai, ISIJ Internal 40 (2000)

S153.

- 18) T. Azami, S. Nakamura, T. Hibiya, J. Electrochem. Soc. 148 (2001) 185.
- 19) M. Levenstam and G. Amberg, J. Fluid Mech. 297 (1995) 357.
- 20) J. Leyboldt and H. C. Kuhlmann, J. Fluid Mech. 414 (2000) 285.
- 21) N. Imaishi, S. Yasuhiro, Y. Akiyama and S. Yoda, J. Crystal Growth 230 (2001) 164.
- 22) M. Wanschura, V. M. Shevtsova, H. C. Kuhlmann and H. J. Rath, Phys. Fluids 7 (1995) 912.
- 23) A. Cröll, W. Müller-Sebert and R. Nitsche, Mater. Res. Bull. 24 (1989) 995.
- 24) D. Schwabe, R. Velten and A. Scharmann, J. Crystal Growth 99 (1990) 1258.
- 25) Y. K. Yang, S. Kou, J. Crystal Growth 222 (2001) 135.
- 26) M. Prange, M. Wanchura, H. C. Kuhlmann nad H. J. Rath, J. Fluid Mech 394 (1999) 281.
- 27) P. Dold, A. Cröll and K. W. Benz, J. Crystal Growth 183 (1998) 545.
- 28) Z. Zeng, H. Mizuseki, K. Higashino and Y. Kawazoe, J. Crystal Growth 204 (1999) 395.
- 29) Q.-S. Chen, W.-R. Hu and V. Prasad, J. Crystal Growth 203 (1999) 261.
- 30) P. Dold, A. Cröll, M. Schweizer, S. Nakamura, T. Hibiya and K. W. Benz, Proc. SPIE 3792 (1999).
- 31) K. Mukai, Z. Yuan, K. Nogi, T. Hibiya, ISIJ Int. 40 (2000) 148.

第2章 シリコン融液の表面張力とその温度係数

2.1 はじめに

温度差マランゴニ対流のマランゴニ数は表面張力の温度係数に比例する（式(1-7)）。そのため表面張力の温度係数を正確に求める事はマランゴニ対流を理解し制御するために必要である。シリコン融液の表面張力とその温度係数は表面活性物質が吸着することにより、大きく影響を受けることが知られている。CZ法による結晶成長ではるつぽから融液に酸素が大量に溶け込むため、酸素がマランゴニ対流にどの程度影響を及ぼすのかについて調べる必要がある。向井らは表面張力及びその温度係数と雰囲気酸素分圧との関係を静滴法を用いて初めて系統的に調べた¹⁾。この実験では酸素分圧の増加に伴って表面張力及びその温度係数が劇的に変化する事が報告されている。静滴法では基板による汚染はないとされているが²⁾、可能な限り汚染のない条件での測定が求められる。そのため、浮遊液滴振動法により非接触で実験を行うのが好ましい。

本章ではシリコン融液の表面張力の測定手法である静滴法と浮遊液滴振動法についてまとめ、それぞれの長所と問題点を考察する。次に筆者がドイツ航空宇宙研究所（DLR）で行った電磁浮遊法を用いた表面張力の測定実験を紹介する。DLRでは1994年に Przyborowski らが電磁浮遊により既にシリコン融液の表面張力測定に成功しているが³⁾、本研究ではさらにその酸素分圧の依存性を調べる事を目的とした。この実験は研究期間が短かったためデータが不十分で、この実験で得たデータのみで議論する事は困難である。そのためここでは向井らの実験やその他の表面張力測定結果を用いて、シリコン融液における表面張力とその温度係数の雰囲気酸素分圧の依存性についてまとめる。

2.2 静滴法

静滴法とは図 2-1 のように基板の上に乘せた液体と基板との接触角を求めることにより表面張力を求める手法である。この手法は主に金属や合金の融液において用いられる。静滴法による表面張力の測定は、図 2-1 において X 、 θ の値を測定することによって求められる。これらの値から表面張力を求めるには以

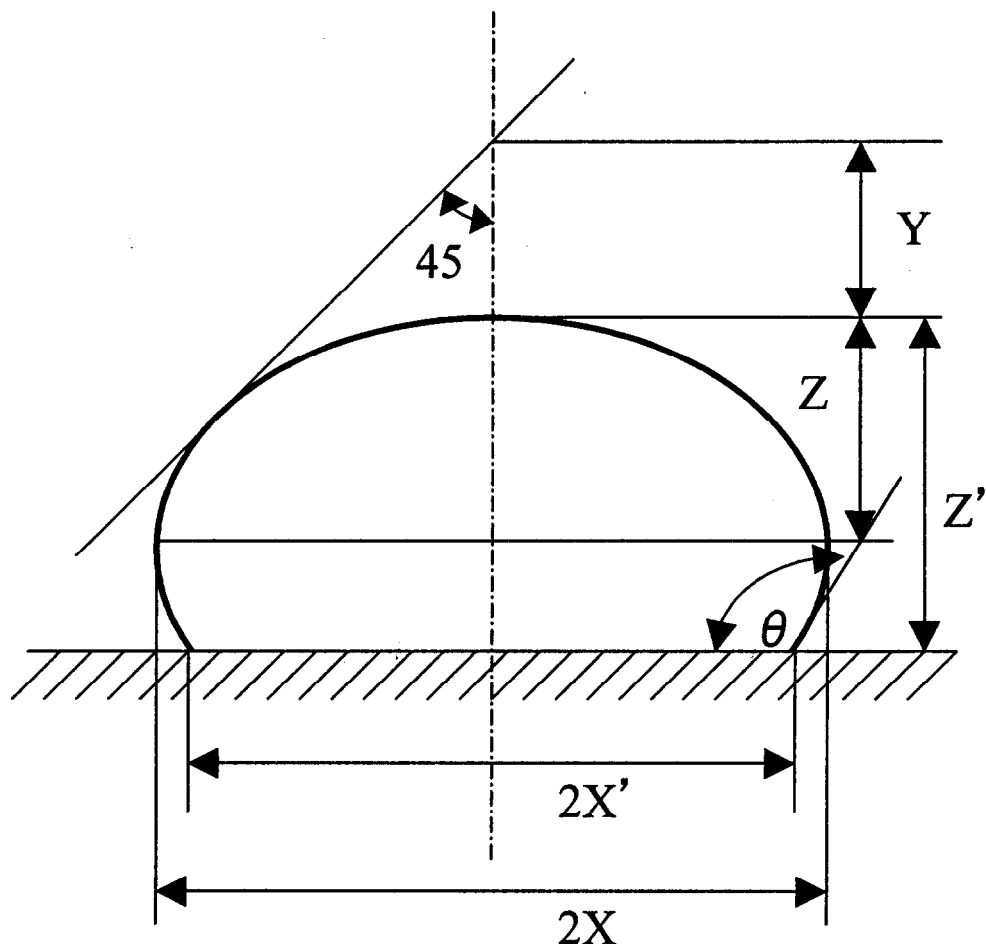


図 2-1 静滴法による表面張力の測定

下の3通りの方法がある⁴⁾。Bashforth と Adams によると表面張力 γ は以下の式によって与えられる。

$$\gamma = \frac{g\rho b^2}{\beta} \quad (2-1)$$

ここで g は重力加速度, ρ は液体の密度, b と β は X と Z の値から, Bashforth と Adams の表を用いて求められる⁵⁾。

また Dorsey の手法では表面張力は以下のように与えられる。

$$\gamma = g\rho X^2 \left(\frac{0.0520}{f} - 0.1227 + 0.0481f \right) \quad (2-2)$$

ここで Dorsey 因子 f は

$$f = \frac{Y}{X} - 0.4142 \quad (2-3)$$

で与えられる。この手法は前に述べた手法より正確であるが, Y の値を実験的に求めるのが困難であることが測定誤差を生む。

また Worthington の補正された方程式は以下の通りである。

$$\gamma = \frac{1}{2} \rho g Z^2 \frac{1.641X}{1.641X + Z} \quad (2-4)$$

ここでも Z を実験的に求めるのが困難である。

これらの計算方法は液滴が軸対称であることを仮定しているため, 非軸対称な液滴は測定誤差を生む。そのため液滴を十分軸対称に近くする事要求される。静滴法は表面張力だけでなく濡れ角, 拡散係数, 付着力, そして密度を同時に測定することが可能である。

静的法によるシリコン融液表面張力の測定は Hardy, 向井らによって行われている^{1,6)}。シリコン融液の場合基板にはボロンナイトライド (BN) が主に用いられる。それは BN がシリコン融液に溶けにくいいため, シリコン融液表面への汚染が少ないからである。向井らは BN 基板が実際に表面張力の測定に与える影響を調べた²⁾。彼らは測定後に固化したシリコンを切断し, ボロンの溶解量を調べ, その値から表面張力への影響を見積もった結果, BN 基板による影響は測定値の2%以内で, これは誤差範囲に入ることがわかった。しかし完全に BN 基板の影響がないわけではなく, 次節で述べる浮遊液滴振動法を用いる手法が

求められる。

2.3 浮遊液滴振動法による表面張力測定

静滴法では融液を支える基板を用いるため、融液と基板が反応し融液表面が汚染される惧れがある。また静滴法では表面張力の計算に密度を用いているが、シリコン融液の密度は測定者によるばらつきがあるため、どの値を用いるかによって密度の誤差が表面張力の誤差へとつながる。以上のような問題点を解決するため、浮遊法により非接触で表面張力を測定する手法が提案された。例えば電磁浮遊法ではコイルに交流電流を流し電磁場によって試料を浮遊させ、それを上側から高速度カメラで観察する。

試料の周りに空間的に不均一な磁場 B が発生したとき、試料を浮遊させる力 F は以下のように表される。

$$F = -\frac{\pi R^3}{\mu_0} G(q) \nabla B^2 \quad (2-5)$$

ここで R は試料の半径、また

$$G(q) = 1 - \frac{3}{2q} \frac{\sinh(2q) - \sin(2q)}{\cosh(2q) - \cos(2q)} \quad (2-6)$$

ここで

$$q = R/\delta \quad (2-7)$$

そして試料の表皮厚さ δ は、

$$\delta = \sqrt{\frac{2}{\omega \sigma \mu_0}}. \quad (2-8)$$

ここで ω はコイルにかけられた交流周波数、 σ は試料の電気伝導率、そして μ_0 は真空の透磁率である。一方試料に吸収される熱量は、

$$P = \frac{6\pi R}{\sigma \mu_0} H(q) \overline{B}^2, \quad (2-9)$$

ここで

$$H(q) = q \frac{\sinh(2q) + \sin(2q)}{\cosh(2q) - \cos(2q)} - 1. \quad (2-10)$$

浮遊している液滴に外力が加わると振動する。液滴が完全な球形の場合、振

動数 ν は質量 M 、表面張力 γ と以下のような関係がある。

$$\nu^2 = \frac{l(l-1)(l+2)}{3\pi} \frac{\gamma}{M}. \quad (2-11)$$

このように、浮遊液滴振動法では表面張力の測定に密度の値を用いることがないので、より正確な測定値が得られる。(2-11)で $l=2$ の基本振動数はレイリー振動数と呼ばれ ν_R で表す。 $l=2$ モードはさらに $m=-2$ から $m=+2$ までの5つのモードが存在し、液滴が球形に近い場合はこれらのモードの振動数は縮退するが、液滴が変形している場合これらのモードの振動数は分裂する。 $l=2$ モードの $m=0$ から $m=+2$ モードの振動の様子を図2-2に示す。 m の正負が逆になると、回転方向が逆になる。Cummings らは液滴が変形している場合に分裂する5つの振動数とレイリー振動数の関係を計算した⁶⁾。この5つの振動数を $\nu_{2,m}$ ($m=-2, -1, 0, 1, 2$) とするとこれらは ν_R と以下のような関係がある。

$$\nu_R^2 = \nu_{2,0}^2 - \nu_i^2 [3.832 - 0.1714(z_0/a)^2] \quad (2-12)$$

$$\nu_R^2 = \nu_{2,\pm 1}^2 - \nu_i^2 [3.775 - 0.5143(z_0/a)^2] \quad (2-13)$$

$$\nu_R^2 = \nu_{2,\pm 2}^2 - \nu_i^2 [-0.9297 - 2.571(z_0/a)^2] \quad (2-14)$$

(2-6)~(2-8)を足しあわせて、

$$\nu_R = \frac{1}{5} \sum_{m=-2}^2 \nu_{2,m}^2 - \nu_i^2 [1.9 - 1.2(z_0/R)^2] \quad (2-15)$$

ここで、

$$z_0 = \frac{g}{8\pi^2 \nu_i^2} \quad (2-16)$$

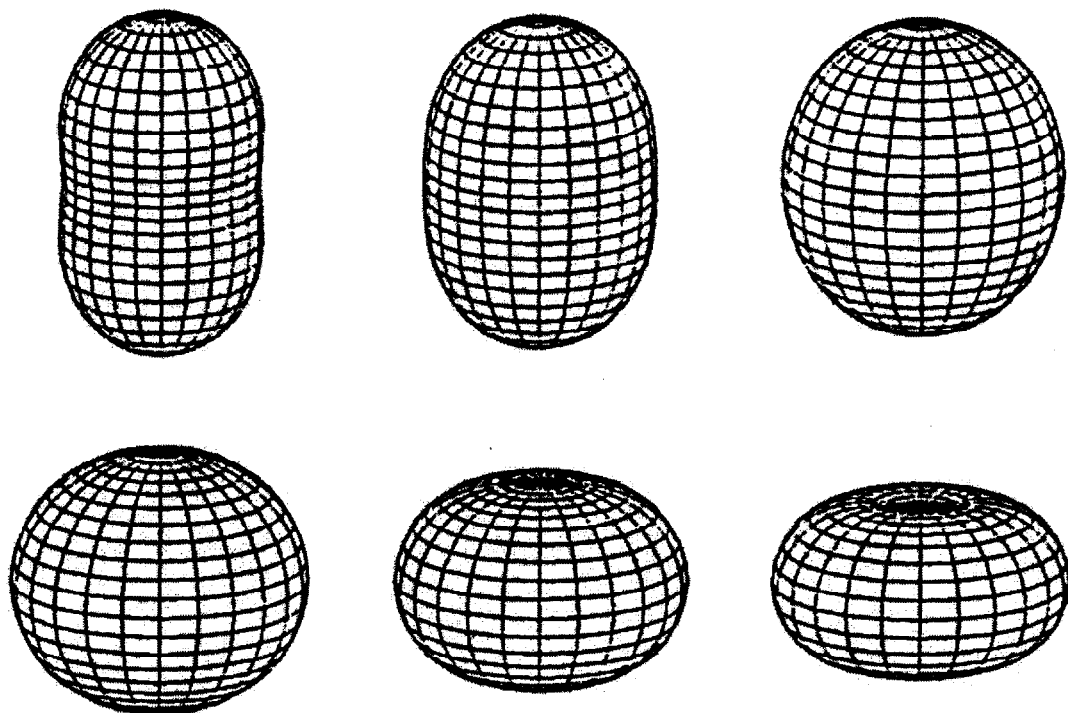
そして、

$$\nu_i^2 = \frac{1}{3} \sum_{m=-1}^1 \nu_{1,m}^2. \quad (2-17)$$

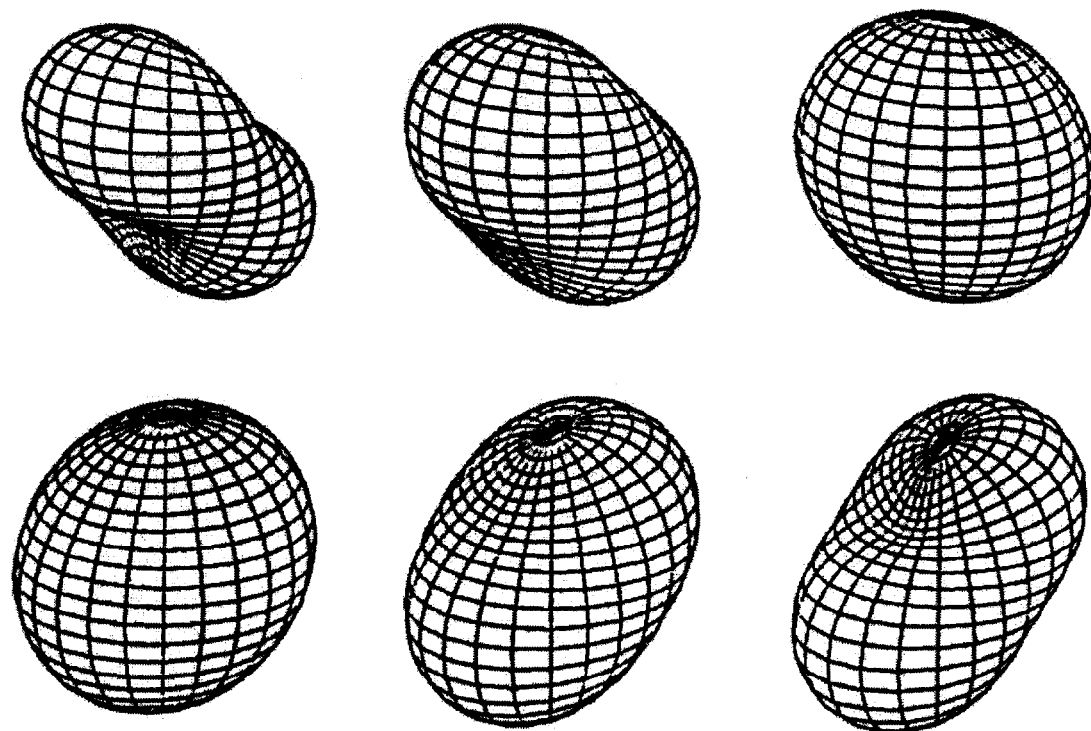
ν_t は液滴の重心移動の振動数で、空間の3つの自由度により $m=1$ から $m=-1$ までの3つの振動数を持つ。

この手法では液滴の $l=2$ モードの振動数が5つ出ていないと表面張力を計算できないが、実際は5つ出ない事が多い。そのため $m=-2$ から $m=+2$ までのモードを特定する必要がある。液滴を上から観察したとき、重心位置からの径方向長さは球座標 θ 、 ϕ を用いて、

(a) $l=2, m=0$



(b) $l=2, m=+1$



(c) $l=2, m=+2$

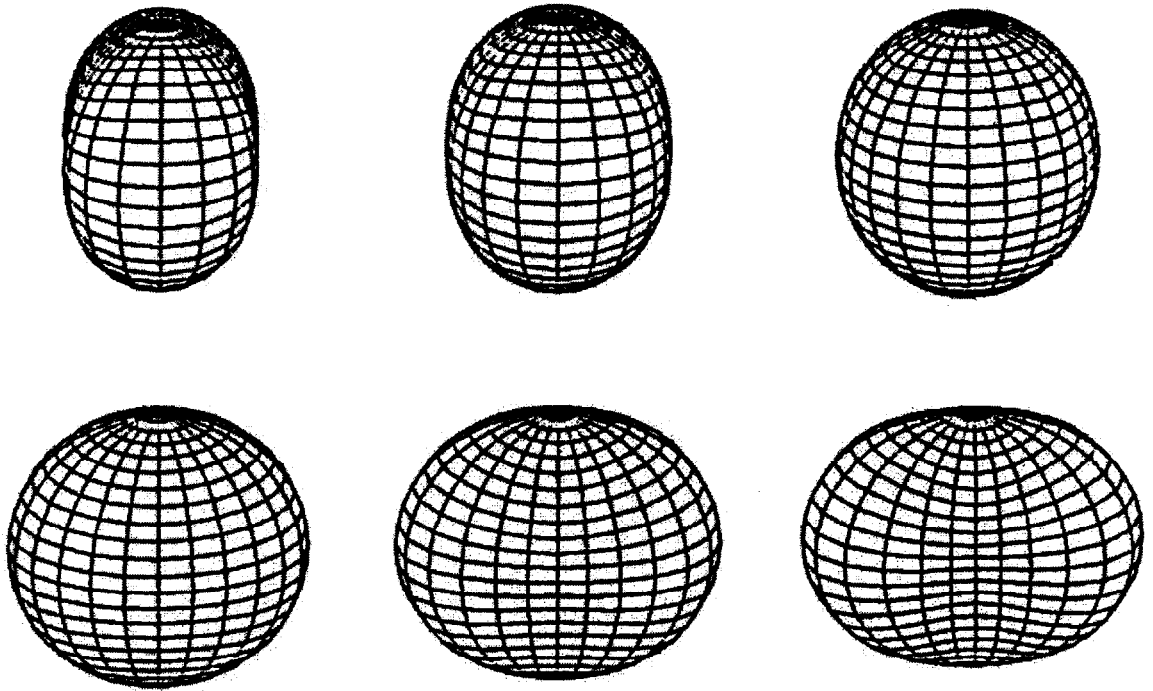


図2-2 液滴の振動モード.

$$\tilde{R}_{l,m}(\phi, t) = \max_{\theta} \left\{ R_0 \left[1 + \varepsilon(t) P_l^m(\cos \theta) \cos[m(\phi - \phi_0) \sin \theta] \right] \right\} \quad (2-18)$$

となる。ここで $\varepsilon(t)$ は振動の振幅を表す。

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \cos(\omega_{l,m} t) \quad (2-19)$$

P_l^m はルジャンドル関数で P_2^m は以下のようになる。

$$\begin{aligned} P_2^0(\cos \theta) &= 1/4(3 \cos 2\theta + 1) \\ P_2^1(\cos \theta) &= -3/2 \sin 2\theta \\ P_2^2(\cos \theta) &= 3/2(1 - \cos 2\theta) \end{aligned} \quad (2-20)$$

$\varepsilon(t)$ が小さいとき、 $l=2$, $m=0, \pm 2$ のモードでは、

$$\tilde{R}_{l,m}(\phi, t) = R_0 \left[1 + \varepsilon(t) P_2^m(\cos \pi/2) \cos[m(\phi - \phi_0)] \right] \quad (2-21)$$

$l=2$, $m=\pm 1$ のモードでは、

$$\tilde{R}_{2,\pm 1}(\phi, t) = R_0 \left[1 + \varepsilon(t) P_2^{\pm 1}(3\varepsilon_0 \cos \phi) \cos(\pm \phi) \right] \quad (2-22)$$

ここで 90° 離れた径長さの和と差を以下のように定義する。

$$\tilde{S}_{l,m}^-(t) = \tilde{R}_{l,m}(\phi_0, t) - \tilde{R}_{l,m}(\phi_0 + \pi/2, t), \quad (2-23)$$

$$\tilde{S}_{l,m}^+(t) = \tilde{R}_{l,m}(\phi_0, t) + \tilde{R}_{l,m}(\phi_0 + \pi/2, t). \quad (2-24)$$

(2-18)を代入すると、

$$\tilde{S}_{2,0}^-(t) = 0, \quad (2-25)$$

$$\tilde{S}_{2,\pm 2}^+(t) = \text{const.}, \quad (2-26)$$

となることが分かる。以上から径長さの差のスペクトル (mp) には $m=0$ モードが現われず、径長さの和のスペクトル (pp) には $m=2$ モードが現われないことがわかる。また上から観察した場合の液滴の断面積は、

$$\begin{aligned} Q_{l,m}^{\text{top}}(t) &= \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\tilde{R}_{l,m}} dr r \\ &= \pi R_0^2 \left[1 + 2\varepsilon(t) P_l^m(0) \delta_{m,0} \right] \end{aligned} \quad (2-27)$$

となり、断面積の時間変化のスペクトル (ap) に現われるのは $m=0$ モードの振動のみとなる。

電磁浮遊法は非接触で他の物質に汚染されないこと、過冷却ができることなどの利点があり、表面張力の測定だけでなく密度の測定や X 線による融液の構造解析にも使われている^{8,9)}。

2.4 過去の表面張力測定結果

シリコン融液の表面張力は過去にさまざまな手法で測定されている。先に述べた電磁浮遊法は Przyborowski ら、藤井らが実験を行っている^{3,10)}。Przyborowski らは 6N アルゴン雰囲気で地上実験を行い、表面張力の温度係数が $-0.65 \times 10^{-3} \text{N/m} \cdot \text{T}$ という他の研究結果より絶対値とし大きい温度係数を得た。地上実験では液滴が変形するので、5つの振動ピークから表面張力を計算している。同じ電磁浮遊法でも藤井らは落下塔を利用した微小重力環境で表面張力を測定し、 $-0.074 \times 10^{-3} \text{N/m} \cdot \text{T}$ という値を得た。この実験では微小重力なのでピークが分裂せず、1つのピークから表面張力を計算できた。彼らの実験では雰囲気ガスに Ar-3% H_2 ガスを用いて、これをプラチナアスベストとマグネシウム塩によって精製し酸素ガス濃度を低くした。地上実験と微小重力実験で結果が大きく異なるため、重力による液滴の変形が表面張力値に影響していた可能性が否定できない。

木村プロジェクトの Chung らは動的懸滴法という手法を用いて表面張力の測定を行っている¹¹⁾。この手法は電磁浮遊法と同様に表面振動から表面張力を計算するものだが、ここでは融液をカーボン軸から吊り下げて回転数を変化させる事により表面張力を求めた。雰囲気ガスには 6N アルゴンを用いて、 $5.3 \times 10^{-2} \text{Mpa}$ に減圧して測定を行った。

同じ木村プロジェクトで佐々木らは輪環法を用いて CZ るつぼ中での表面張力を測定した¹²⁾。この実験で用いた雰囲気ガスには 6N アルゴンガスであった。彼らは石英るつぼと SiC るつぼの 2 通りのるつぼで実験を行って、石英るつぼの場合表面張力の温度係数は $-0.13 \text{mN/m} \cdot \text{K}$ 、SiC るつぼの場合 $-0.075 \text{mN/m} \cdot \text{K}$ という値を得た。

表面に発生するさざなみ（リップロン）を利用して表面張力を測定するという手法も考案されている¹³⁾。電磁浮遊法による表面振動は数 10Hz のオーダーだったが、熱的揺らぎにより 1MHz 以上の微小な波をリップロンと呼ぶ。Kawasaki らは表面光散乱法によりリップロンを検出して高温融液の表面張力と粘性率を測定する事に成功した。彼らの実験ではるつぼに SiC を使用している。実験後に測定した試料内の酸素濃度は $1.6 \times 10^{18} \text{at/cm}^3$ で、これは Przyborowski らが電磁浮遊法で行った実験より約 1 桁多い値となっている。

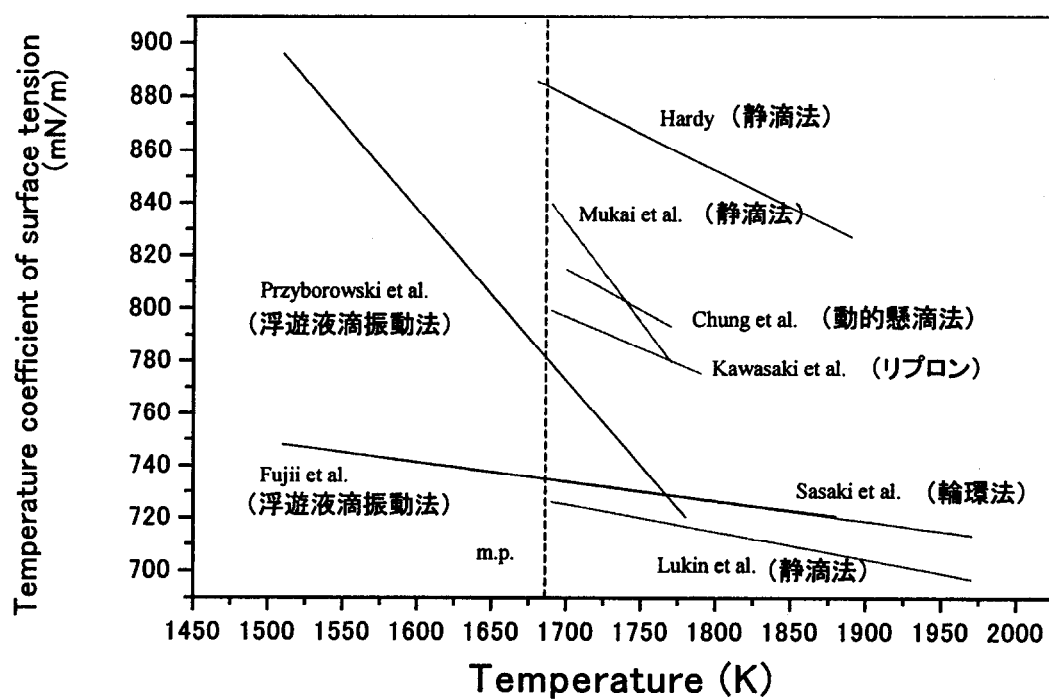


図2-3 過去の表面張力測定結果と温度の関係.

静滴法では次節述べる向井らの他に, Hardy ら⁶⁾, Lukin ら¹⁴⁾によって表面張力の測定が行われた。以上の結果をまとめると, 表面張力と温度の関係は図 2-3 のようになる。ここで向井らのデータは酸素分圧の最も低いところでの値を用いた。このように表面張力とその温度係数は実験方法などによって大きく異なることがわかる。この原因は Keene が指摘したように, 表面が酸素などの物質に汚染され表面張力が大きく変化してしまうためではないかと思われる¹⁵⁾。酸素と表面張力の関係を系統的に調べた実験として, 向井らの実験がある。この実験で, 表面張力及びその温度係数が雰囲気酸素分圧の増加とともに大きく変化することが示された。次節でその実験について概観する。

2.5 雰囲気酸素分圧の効果 (静滴法)

2.5.1 実験結果

向井らは静滴法を用いて, シリコン融液の表面張力と雰囲気酸素分圧の関係を初めて実験的に, かつ, 定量的に調べた。シリコン融液の表面張力は, 融液表面で平衡する雰囲気酸素分圧に支配されることになるので, 融液表面での酸素分圧の値を知ることが必須となる。しかしながら, シリコン融液表面での雰囲気酸素分圧を測定することは実験的には困難であるため, 現実的には, 測定系に導入される, あるいは測定系から排出される雰囲気酸素分圧の値を用いて議論せざるをえない。そこで, 向井らの測定では炉の出口側での酸素分圧を測定し表面張力との関係を調べ, 図 2-4, 2-5 のような結果を得た。点線は理論的に求められた表面張力の温度係数を表す¹⁶⁾。静滴法による表面張力の測定には, 基板に用いる BN からの汚染が測定値に影響すると考えられる。向井らは BN 基板が測定値に与える影響についても調べるため, 実験後に試料のボロン濃度を測定した²⁾。その結果ボロン濃度は測定値に影響を与えるほど大きくはないことを示した。

この実験では炉の出口側で酸素分圧を測っているが, 融液表面での酸素分圧はこの実験からは分らない。Ratto らは炉の出口側, 融液表面, そして炉の入り口側での酸素分圧の関係を理論的に調べている¹⁷⁾。彼らの結果を用いると入り口側の酸素分圧 P_{si}^0 及び出口側の酸素分圧 P_{si}^e と融液表面での酸素分圧 P_{si}^s とは以下のような関係で表される。

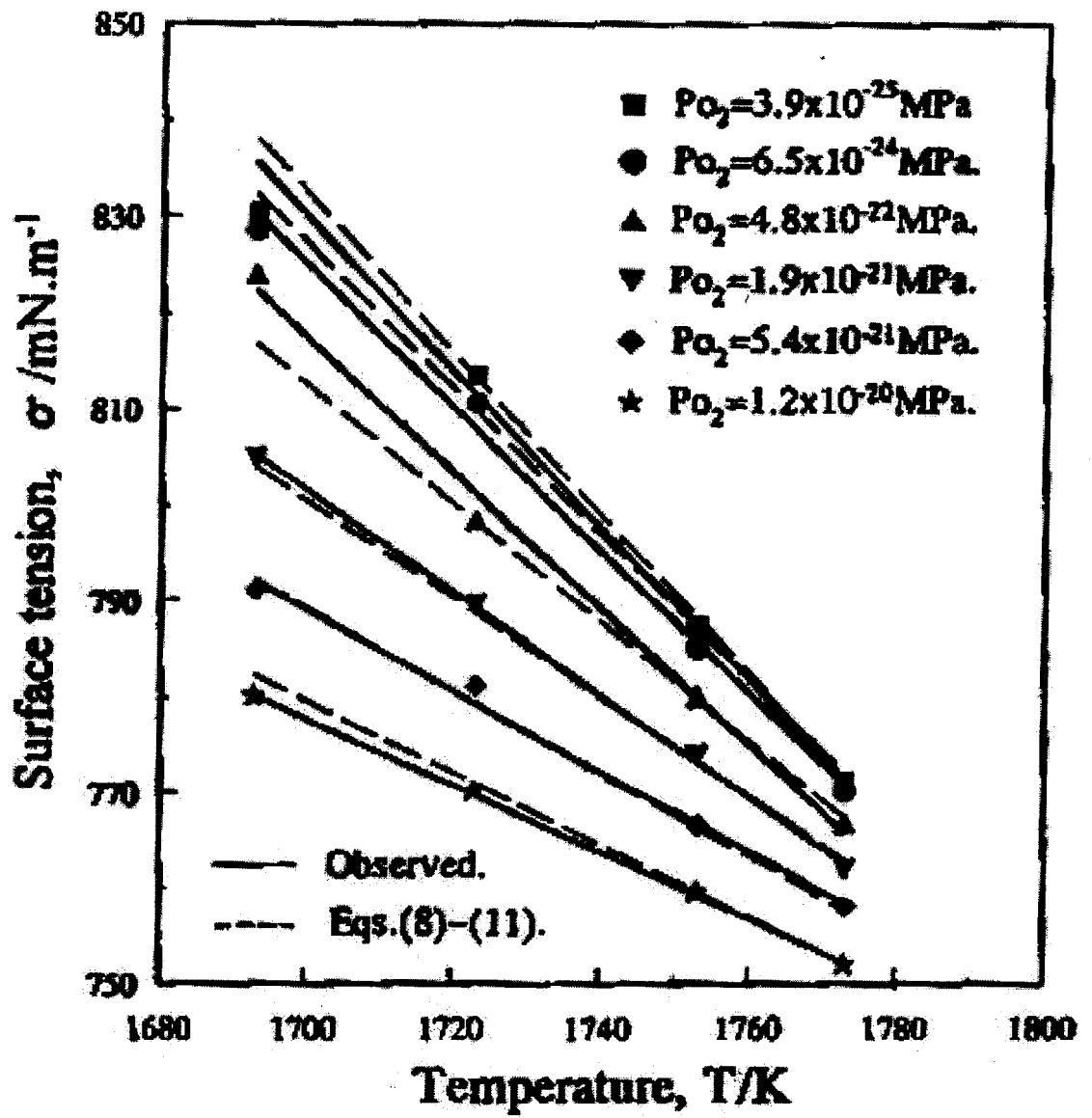


図 2-4 表面張力と雰囲気酸素分圧の関係.

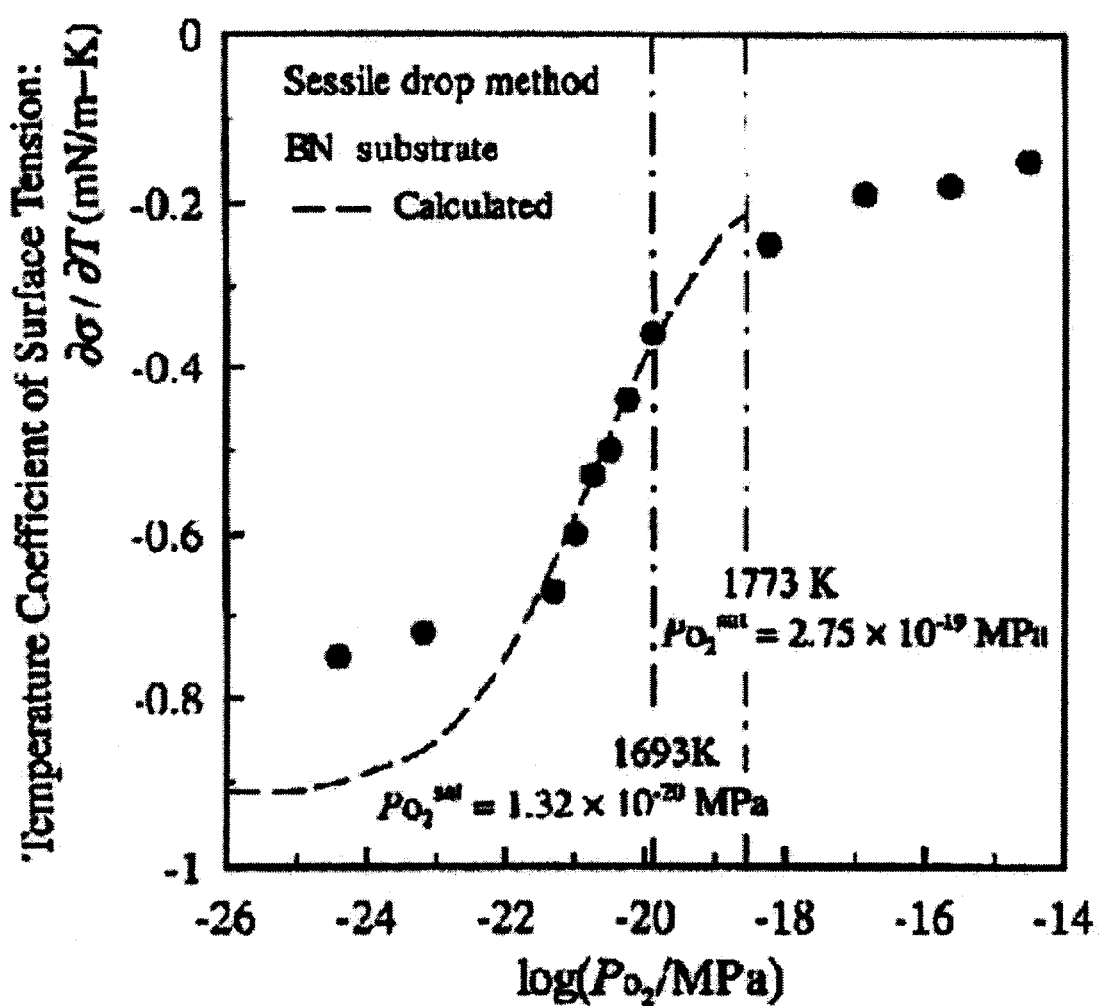
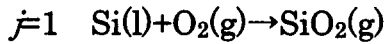


図 2-5 表面張力の温度係数と雰囲気酸素分圧の関係

$$\frac{P_{O_2}^0}{P_B^s} = \frac{P_{O_2}^\sigma}{P_B^s} + \sum_{j=1}^n \frac{\alpha_j}{K_j} \frac{(1+Pe)}{(1+Pe/|\psi_j|)} \left(\frac{P_{O_2}^\sigma}{P_B^s} \right)^{\alpha_j} \quad (2-28)$$

$$\frac{P_{O_2}^e}{P_B^s} = \frac{P_{O_2}^\sigma}{P_B^s} + \sum_{j=1}^n \frac{\alpha_j}{K_j} \frac{Pe}{(1+Pe/|\psi_j|)} \left(\frac{P_{O_2}^\sigma}{P_B^s} \right)^{\alpha_j} \quad (2-29)$$

ここで α_j は j 番目の化学反応における酸素の係数である。シリコンの場合、



なので $\alpha_1=1$, $\alpha_2=1/2$ となる。 K_j は j 番目の反応における無次元平衡定数で 1688K では、

$$K_1=2.73 \times 10^{-10}$$

$$K_2=2.25 \times 10^{-11}$$

である。 ψ_j は無次元化された拡散率を表す。また Pe はペクレ数で炉内の流れと表面近傍での拡散との比である。(2-28)の結果から計算すると、表面での酸素分圧と入り口側の酸素分圧との関係はペクレ数に大きく依存しないことがわかる。そのため(2-28)ではペクレ数を無限大として良い。Huang らの実験では入り口側の酸素分圧を測定してシリコン融液の表面張力を測定している¹⁸⁾。彼らの結果と向井らの結果を照合することによって、向井らの実験におけるペクレ数を決める事ができる。Ratto らの計算によると、Huang らの実験で Pe を無限大、向井らの実験で $Pe=10^{-15}$ とすると、両者の表面張力の値がよく一致することがわかった。この結果を用いて図 2-5 を表面での酸素分圧と表面張力の温度係数との関係に変換すると、図 2-6(a)のようになる。また入り口側酸素分圧と表面張力の温度係数の関係は図 2-6(b)のようになる。図 2-6(b)では図 2-5 の理論的に求められた値を用いた。

2.5.2 酸素ガスと融液表面の理論的考察

表面張力は表面の自由エネルギー F と等価であることが知られている。また表面張力の温度係数は、式(2-30)で表されるように自由エネルギーの温度微分、つまりエントロピーに -1 を掛けたものになる。

$$\frac{\partial \gamma}{\partial T} = \frac{\partial F}{\partial T} = -\sigma. \quad (2-30)$$

図 2-7 のように表面に酸素原子が吸着すると，表面の断片リングボンドが酸素原子と結合して表面自由エネルギーが下がる．またエントロピーも表面の酸素原子の吸着により，表面シリコン原子の自由度が少なくなりエントロピーが下がる．したがって(2-30)より表面張力の温度係数は上昇する（絶対値は減少する）．

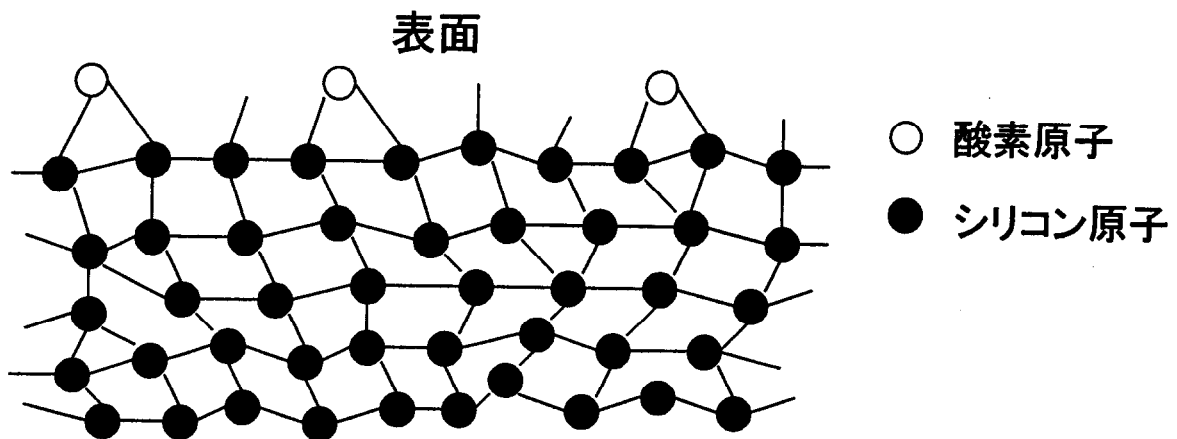


図 2-7 シリコン原子表面に吸着する酸素原子の様子

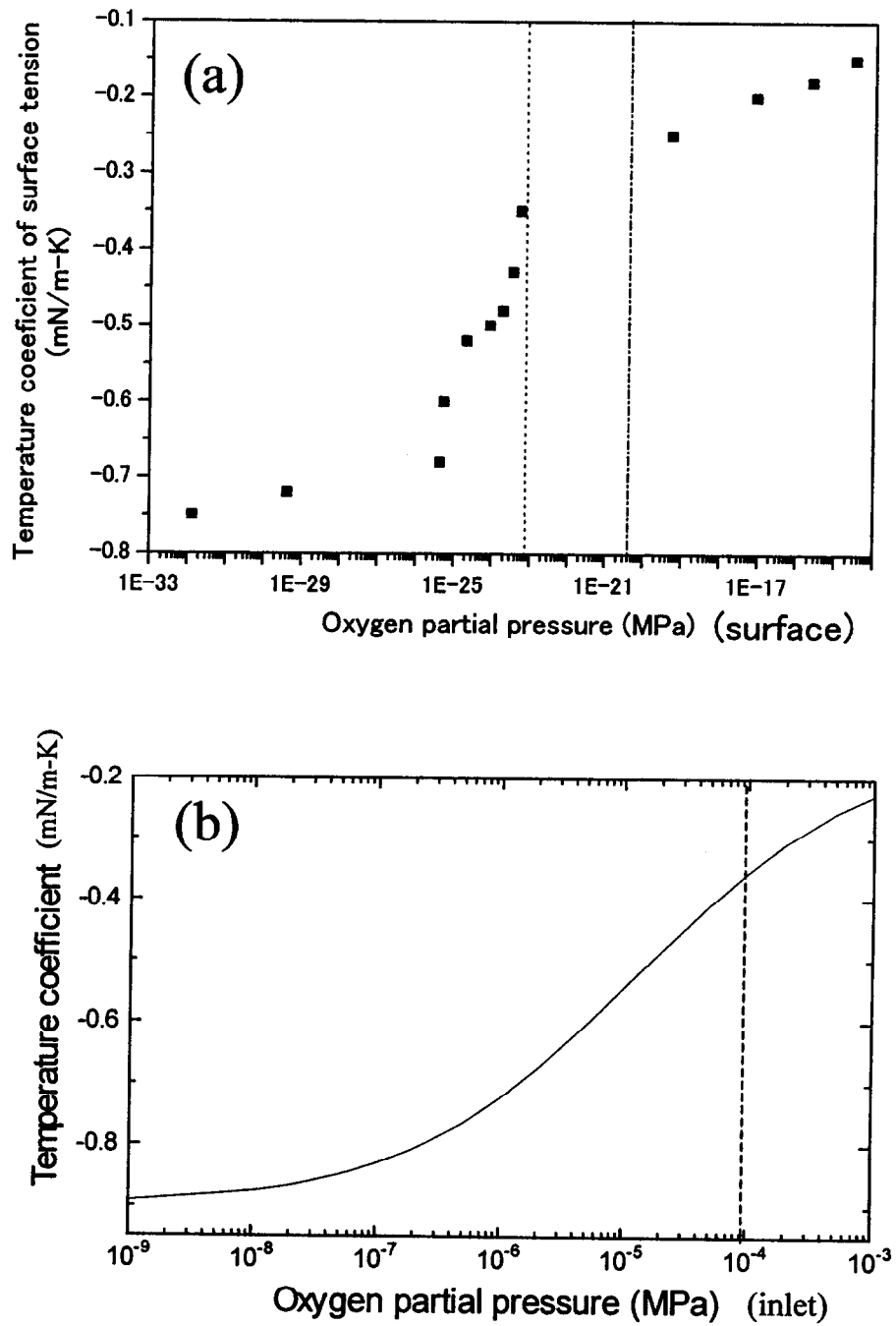


図2-6 (a)融液表面において算出される酸素分圧と表面張力の温度係数の関係. 点線と一点鎖線はそれぞれ1693Kと1773Kで SiO_2 が飽和する酸素分圧を示す. (b) 入り口側酸素分圧と表面張力の温度係数の関係. 点線は1693Kで SiO_2 が飽和する酸素分圧を表す.

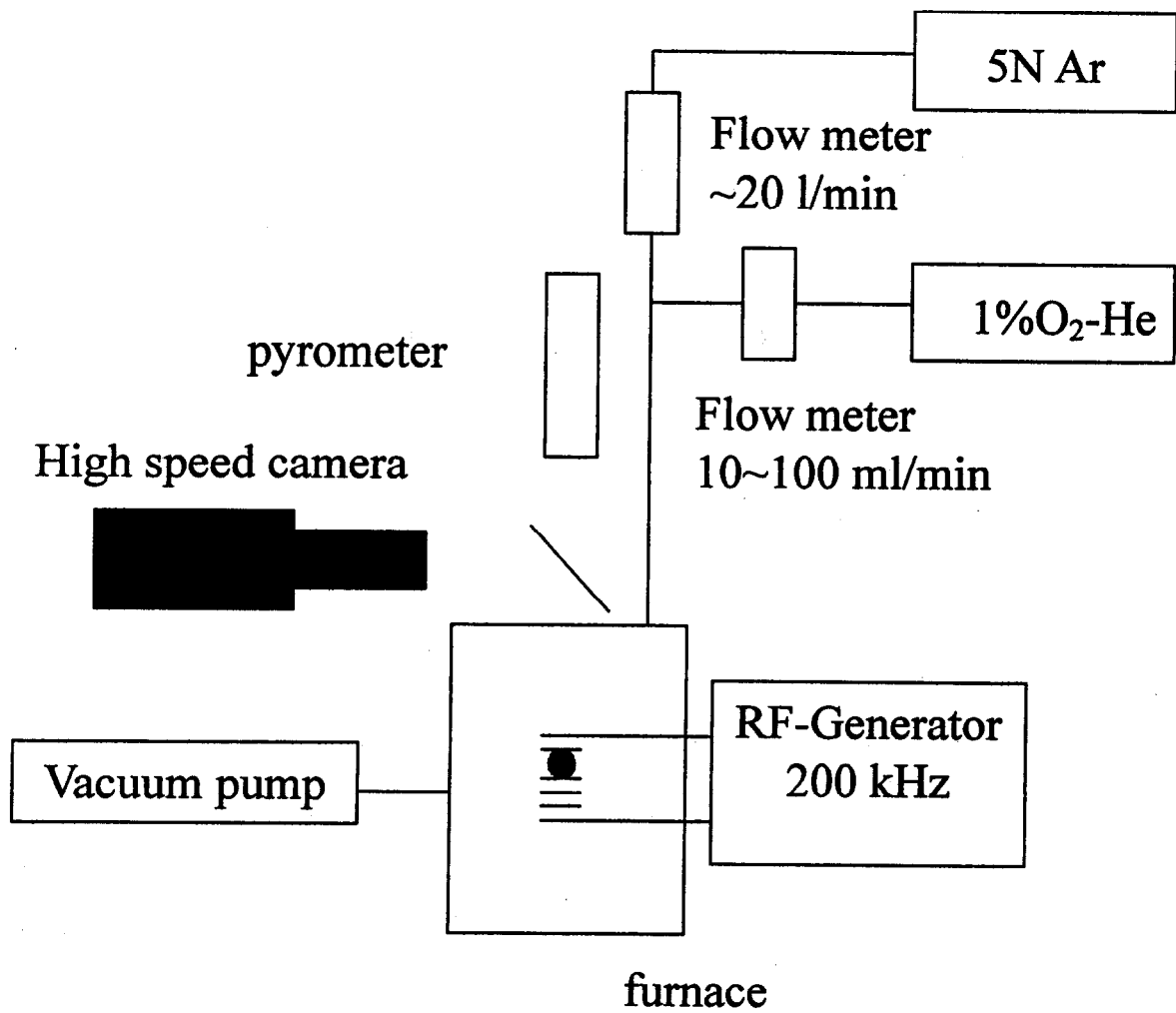


図2-7 電磁浮遊法による表面張力の酸素分圧依存性を調べるための実験装置

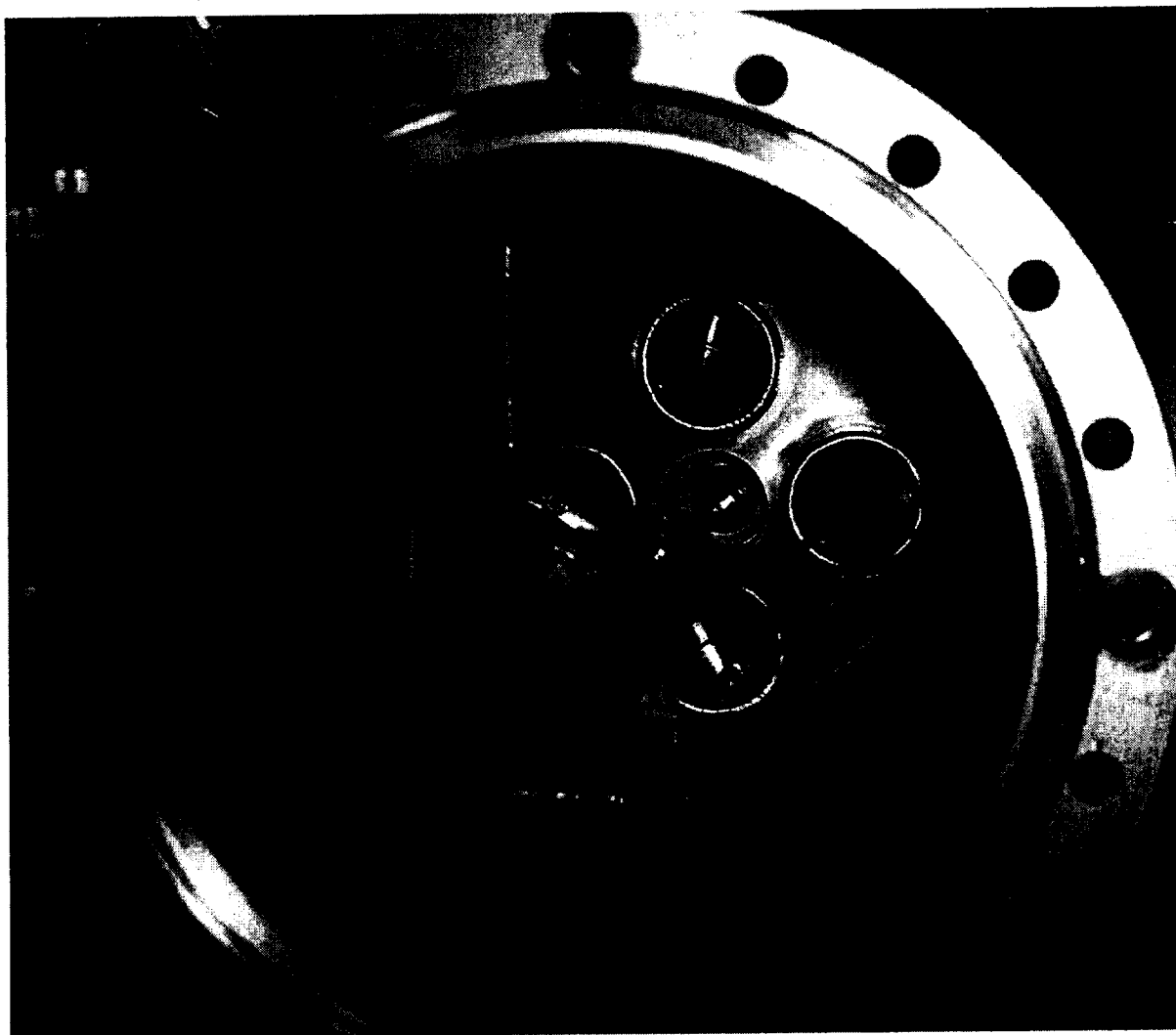


図 2-8 電磁浮遊法による表面張力の測定に用いた炉とコイル.

$$F_2 / (F_1 + F_2) \times (1\% \text{O}_2\text{-Ar ガスの酸素濃度}) \times \text{全圧}, \quad (2-30)$$

となる。1%O₂-Ar ガスの酸素濃度は 0.01、全圧はほぼ大気圧 (0.1MPa) として良い。例えば F₁=5l/min, F₂=50ml/min のとき入り口側の酸素分圧は 1×10^{-5} MPa となる。

試料は表面の酸化物を取り除くため、実験前に表面をやすりで研磨した。試料は加熱、浮遊しやすいようにおよそ球形になるようにした。

図 2-9 に交流コイルで発生する磁場の模式図を示す。コイルは上側と下側で向きを逆にしているので図のような磁場が発生する。式(2-5)で示したように、浮遊力は磁場の勾配に比例する。そのため浮遊力の最も強い場所は図の A 点になる。上側のコイルによる逆向きの力が加わるため、試料は図の位置に止まる事になる。一方加熱力は磁場の大きさに比例するので、加熱力の最も大きい場

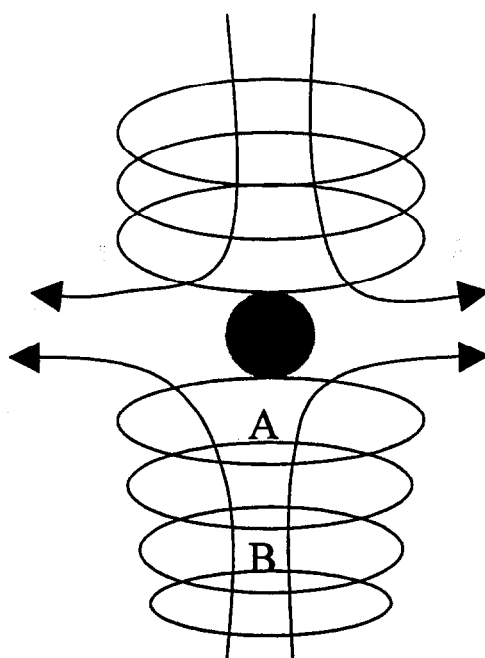


図 2-9 電磁浮遊の模式図

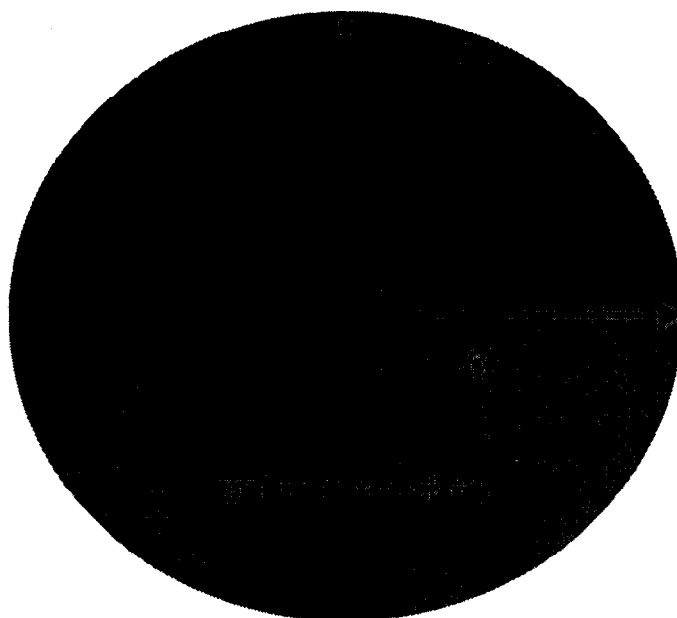


図 2-10 シリコン融液表面振動の測定方法

所は下側コイルの中心部，つまり図の B 点になる．

電磁浮遊法では式(2-1)～(2-4)で示したように浮遊力がローレンツ力によるものなので，電気伝導率の高い物質でなければ浮かない．シリコンは固体では半導体であるため金属に比べ電気抵抗率が高く浮遊力が十分でない．そのため本研究ではシリコンにボロン (B) かアンチモン (Sb) をドーピングしたものを用いた．抵抗率は B ドーピングが $1.7 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ ，Sb ドーピングが $1.0 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ となっている．試料は大きすぎるとコイルと接触し，小さすぎると浮遊力が弱くなるため試料質量が 0.8～1.1g の範囲，液滴半径にすると 4.23～4.70mm の範囲の試料を用いた．試料質量は実験前，実験後ともに測定したが実験前後での質量の減少は 1%以下だった．我々が用いた 2 種類のシリコン試料は Przyborowski らが用いた試料とドーパント，及び抵抗率が同じものである．Przyborowski らの実験では B ドーピングと Sb ドーピングのどちらもほぼ同じ表面張力の値を示したので，ドーパントによる表面張力への影響は無視した．ドーパントの影響をなくすため，ノンドーピングのシリコンを浮遊させる方法もある^{8,9)}．この手法では基板の下にカーボンを入れ，電磁力によりカーボンを加熱しシリコンを熔融する．

シリコン融液の温度は放射温度計で測定した．シリコン融液と固体シリコンでは放射率が異なるために，シリコン融解時に輻射強度の急激な変化が起こる．この点を融点として輻射強度から融液温度を決定した．温度測定には 5-10K の誤差が生ずる．これは融液の移動による焦点のずれ，放射率の温度依存性そして放射温度計の分解能 (1 K) によるものである．

表面振動は高速度カメラ (測定周期 125Hz) で撮影し，デジタルイメージで 8192 フレーム記録した．図 2-10 のようにこのデータから 2 方向の径長さ変化 R_x ， R_y とその和 ($R_x + R_y$)，差 ($R_x - R_y$)，面積 S ，重心の位置 (x, y) を測定し，その周波数スペクトルをそれぞれ XP, YP, PP, MP, AP, XP, YP とする．

2.6.2 実験結果

図 2-11 に表面振動のスペクトルの一例を示す．これらのスペクトルでは 5 つの振動ピークが現われていないため，式(2-15)によって表面張力の値を求めることはできない．式(2-25)と(2-27)で示したように MP では $m=0$ モードが消え，AP では $m=0$ モードのみが現われると考えられる．MP ではなく AP に現われ

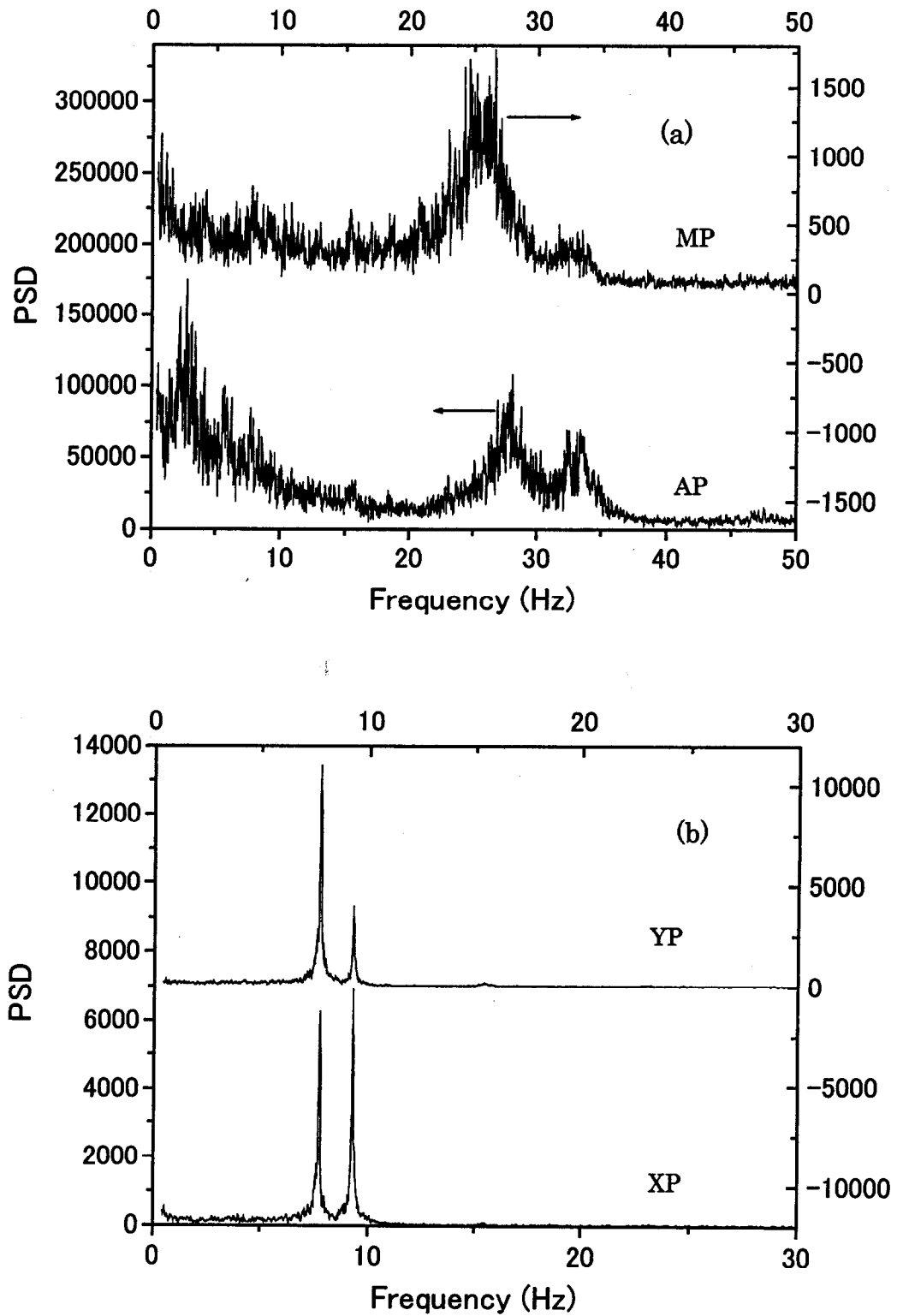


図 2-11 液滴振動のスペクトル. (a) 面積変化のスペクトル(AP)と径長さの差のスペクトル(MP). (b) 重心移動のスペクトル. XP(黒)とYP(赤).

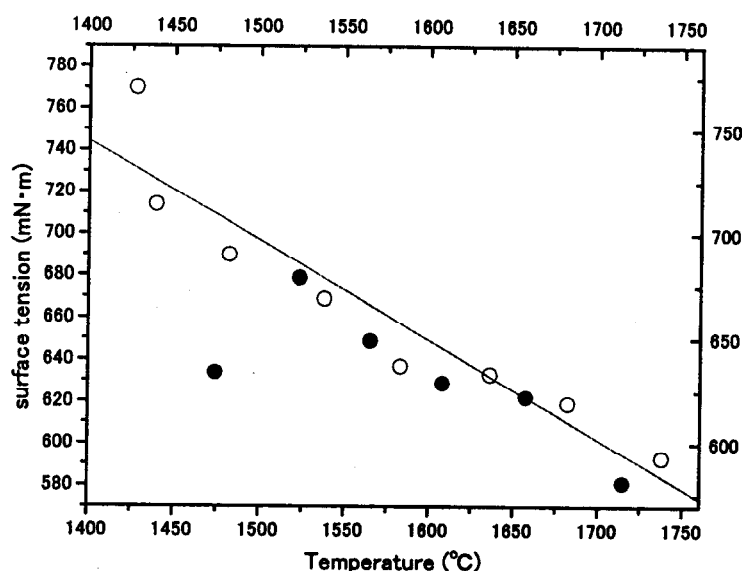


図 2-12 電磁浮遊法により測定した表面張力. 白丸は 5N アルゴンガス雰囲気, 黒丸は入り口側の酸素分圧が 2.1×10^{-4} atm のときのデータを示す. 直線は白丸を最小 2 乗法でフィットさせた関数を表す.

ている振動数は 33.4Hz と 28.1Hz である. また XP と YP のスペクトルから重心移動の振動数は 7.74Hz, 9.30Hz, 15.49Hz, また質量は 0.93g である. 式(2-8)を使って 33.4Hz と 28.1Hz を $m=0$ モードとして表面張力を求めるとそれぞれ 683, 326mN/m となる. 過去の表面張力測定値と比べると 683mN/m が $m=0$ モードの振動であると考えられるべきである. 一方 28.1Hz の振動は, 外部の振動によるものか, 液滴の変形による振動ピークの分裂によるものかもしれない.

図 2-12 に $m=0$ モードの振動数を用いて計算した表面張力の測定値を温度に対してプロットする. 黒い点は雰囲気ガスが 5N アルゴンのとき, 赤い点は酸素分圧が 2.1×10^{-5} MPa のときのデータを表す. 両方ともほぼ同じ傾きの直線にのり, この傾きから表面張力の温度係数は $-0.47 \text{ mN/m} \cdot \text{K}$ と求められる. この絶対値は Przyborowski らが得た絶対値よりは小さいが³⁾, それでも他の実験値よりは大きな値となっている. 本研究では融液の過冷却が行えなかった. この理由は表面に付着した酸化物 (SiO_2) の影響であると考えられる. Przyborowski

らの 6N アルゴン雰囲気で行った実験では過冷却ができたので、表面に SiO_2 が付着するのは入り口側雰囲気ガスの酸素分圧が 6N アルゴンガスの残留酸素分圧よりわずかに高い所で起きると考えられる。

図 2-11 の周波数分布では 5 つの振動ピークが出ておらず、またピークも曖昧で振動数の決定が困難である。これがコイルの特性によるものか、あるいは他に原因があるか調べるため、試料をチタン融液にして表面振動の測定を行った。ここでは質量 1.19g の試料を使った。またチタン融液の密度は $4.54 \times 10^3 \text{kg/m}^3$ 、融点は 1666°C となっている。図 2-13 に表面振動の測定結果を示す。AP には $m=0$ の振動モードしか現われないはずだが、ここでは 31.62Hz, 32.76Hz, 34.34Hz, 36.72Hz にピークが現われている。MP のグラフでもこれら 4 つのピークが全て現われているが、特に 36.72Hz のピークが強い。また XP と YP の周波数分布から重心移動の周波数は 4.37Hz, 5.24Hz, 6.65Hz となる。AP に現われている 4 つの振動数を、式(2-12)を用いて表面張力を計算すると、

31.62Hz→1247mN/m,
32.76Hz→1350mN/m,
34.34Hz→1498mN/m,
36.72Hz→1735mN/m,

となる。チタン融液の表面張力は融点で 1650mN/m と求められている⁴⁾。この実験では温度計測に失敗したので表面振動測定時の試料温度はわからないが融点よりやや高かったと思われる。チタン融液は他の金属融液と同様に表面張力の温度係数が負なので、表面張力の値が正しく出るのは 36.72Hz のピークである。

2.6.3 考察

図 2-12 を見ると温度の低いところで表面張力が急激に変化しているのがわかる。この原因として考えられるのは以下の通りである。

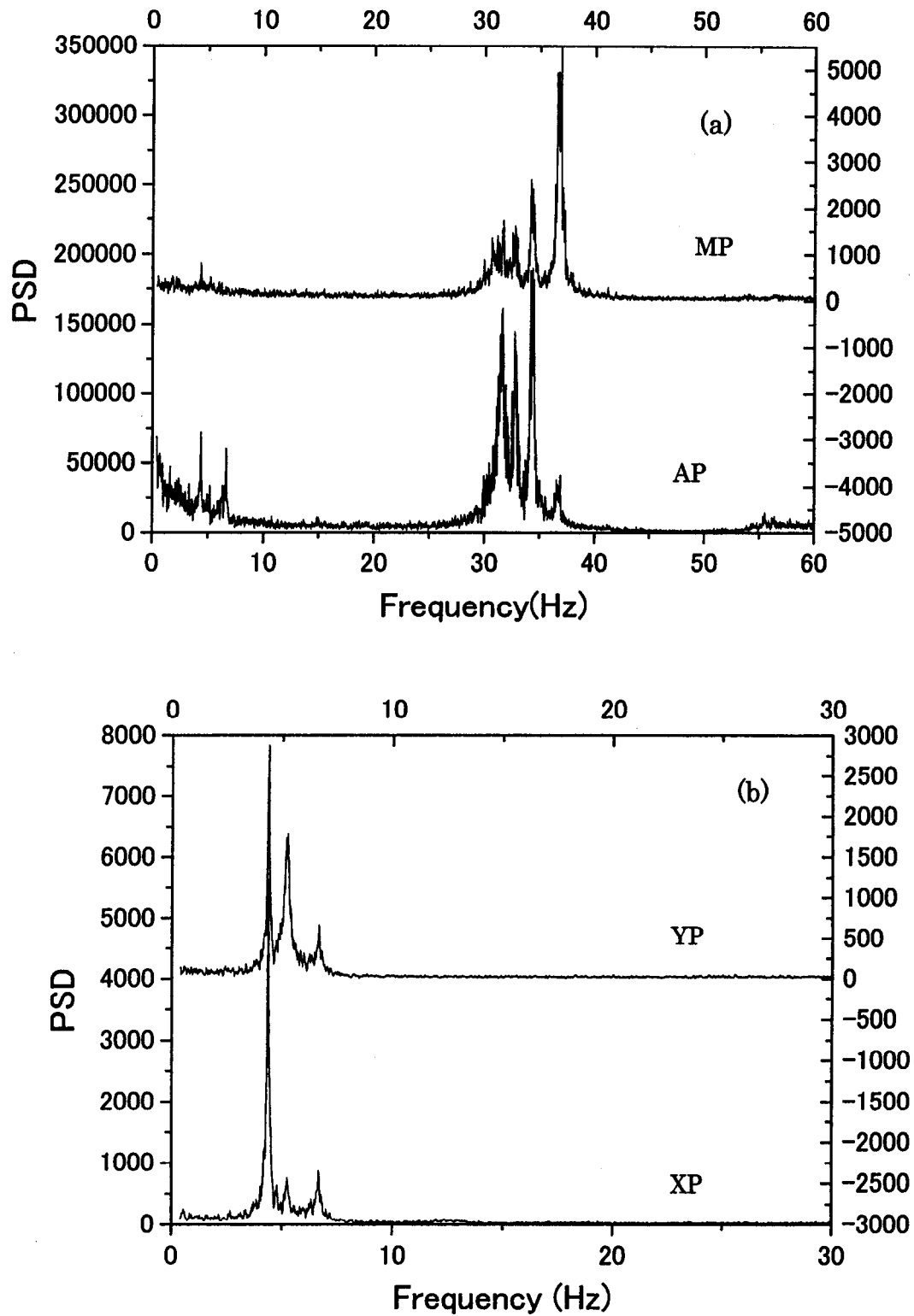


図 2-13 チタン融液の液滴振動のスペクトル. (a) 面積変化のスペクトル(AP)と径長さの差のスペクトル(MP). (b) 重心移動のスペクトル. XP と YP.

1. 温度低下により酸素が飽和して表面に酸化膜が形成され表面張力の値が変化した。酸化膜が形成されたと考えた理由は、融点以下で過冷却ができなかったため表面に何かが付着していたためであると考えられる。酸素導入時はより高温で酸化膜が形成されるので、5N アルゴン雰囲気するときよりも高温で表面張力の値が変化したことが説明できる。

2. 温度を変化させるときは電力を弱めたため同時に浮遊力も弱くなり試料位置及び液滴の形状が変化した。そのことが表面張力測定値に影響を及ぼしたのではないかと考えられる¹⁹⁾。

またこの実験では酸素分圧の効果というのが特に現われていない。向井らの実験は出口側の酸素分圧、筆者の行った実験では入り口側の酸素分圧を測定したので、比較はできないが筆者の実験では向井らの実験で表面張力及びその温度係数が大きく変化する酸素分圧の範囲では実験を行っていなかったという可能性がある。

チタン融液の表面張力では MP に強く現われていて AP では弱いピークを持つ振動数を $m=0$ モードとして計算すると、表面張力が正しく求められた。 $m=0$ モードは AP に強く現われて、MP では消えるはずなのでこれは矛盾している。2.3 で述べた表面振動と振動モードの関係は表面振動が垂直方向を軸として振動していることを仮定しているが、コイルによって発生する磁場が垂直軸方向に対称でないとその仮定は成り立たない。筆者の行った実験において 2.3 で述べた理論が成り立たなかったのは、コイルの形成する磁場が垂直軸方向に対称ではなかったからであると考えられる。

2.7 結論

向井らは静滴法によりシリコン融液の表面張力及びその温度係数が、雰囲気酸素分圧に大きく依存することを示した。この実験では基板に用いたボロンの影響を完全に除去することができなかった。そのため筆者は非接触測定法である電磁浮遊法を用いて実験を行った。この実験では外部の振動あるいは液滴の変形によるピークの分裂と思われる振動が見つかった。面積変化のスペクトルから、 $m=0$ モードと思われる振動ピークを用いて表面張力を計算すると表面張力の温度係数は $0.47 \text{ mN/m} \cdot \text{K}$ となった。

浮遊液滴法による実験では振動ピークとモードの同定が困難であることが問題となった。5つのピークが全て現われればモードの同定は必要ないが、そうでない場合は振動ピークのモードを特定しなければならない。また試料温度はコイルにかける電力を変化させて調節したが、これが表面張力の測定値に影響を及ぼすと考えられる。以上をまとめると電磁浮遊法の課題は

1. 液滴の変形をなくすためコイルを調節するか微小重力環境で実験を行うのが好ましい。
2. 液滴表面振動の対称軸が垂直方向になるように、コイルを垂直軸方向に対称に作るといい。
3. 液滴の浮遊位置を固定させるため、試料の温度調節は電力ではなくガスの流量で調節すべきである。

となる。

藤井らが微小重力環境で行った電磁浮遊法による表面張力測定実験では表面張力の温度係数が $-0.074\text{mN/m}\cdot\text{K}$ となっていて、筆者の得た結果や Przyborowski らの結果と大きく異なっている。藤井らの報告によると、液滴の変形が大きい場合、振動ピークはいくつかに分裂するが、そのようなピークから得られる表面張力は誤差が大きいとされている²⁰⁾。そのため地上実験での電磁浮遊法によって得られた値は液滴の変形による誤差が大きいとも考えられる。またこの2つの実験結果の違いは、両方で雰囲気酸素分圧が異なるためであるという可能性がある。つまり藤井らの実験では Przyborowski らの実験に比べて雰囲気酸素分圧が高く、表面張力とその温度係数が低くなったとも考えられる。しかし本研究では 5N アルゴン雰囲気中で表面に酸化膜が形成され過冷却ができなかったが、藤井らの実験では脱酸し過冷却でもデータを取れているので、藤井らの実験での酸素分圧は少なくとも我々の実験の雰囲気よりは低く、おそらく Przyborowski らの実験での雰囲気と同程度かそれより低かったと推測できる。従って微小重力実験と地上実験の相違は酸素の影響であるとは考えにくい。電磁浮遊法でこのように表面張力の値が大きく異なるのは、電磁場が振動ピークに与える影響など、まだ未解決な部分が多いためである。

本研究では今後用いる表面張力とその温度係数として向井らの実験結果を採用する。彼らの実験では酸素を意図的に制御して、表面張力を測定しているた

め、雰囲気酸素と表面張力の関係が明らかなためである。

参考文献

- 1) K. Mukai, Z. Yuan, K. Nogi, T. Hibiya, ISIJ Int. 40 (2000) 148.
- 2) K. Mukai and Z. Yuan, Materials Transactions, JIM 41 (2000) 331.
- 3) M. Przyborowski, T. Hibiya, M. Eguchi and I. Egry, J. Crystal Growth 151 (1995) 60.
- 4) T. Iida and R. I. L. Guthrie (1988), The Physical Properties of Liquid Metals, Oxford Science Publications.
- 5) F. Bashforth, and J. C. Adams (1883), An attempt to test the theories of capillary action. Cambridge University Press.
- 6) S. C. Hardy, J. Crystal Growth 69 (1984) 456.
- 7) D. L. Cummings and D. A. Blackburn, J. Fluid Mech. 224 (1991) 395.
- 8) M. Langen, T. Hibiya, M. Eguchi and I. Egry, J. Crystal Growth 186 (1998) 550.
- 9) H. Kimura, M. Watanabe, K. Izumi, T. Hibiya, D. Holland-Moritz, T. Schenk, K. R. Bauchspieß, S. Schneider, K. Funakoshi and M. Hanfland, Applied Physics Letters 78 (2001) 604.
- 10) H. Fujii, T. Matsumoto, N. Hata, T. Nakano, M. Kohno and K. Nogi, Metallurgical and Materials Transactions A, 31A (2000) 1585.
- 11) S.-I. Chung, K. Izunome, A. Yokotani and S. Kimura, Jpn. J. Appl. Phys. 34 (1995) L631.
- 12) H. Sasaki, Y. Anzai, X. Huang, K. Terashima and S. Kimura, Jpn. J. Appl. Phys. 34 (1995) 414.
- 13) N. Kawasaki, K. Watanabe and Y. Nagasaka, High Temperatures-High Pressures 30 (1998) 91.
- 14) S. V. Lukin, V. I. Zhuchkov, N. A. Vatolin, and Yu. S. Kozlov, J. Less-common Metals 67 (1979) 407.
- 15) B. J. Keene, Surface and Interface Analysis, 10 (1987) 367.
- 16) Z. Niu, K. Mukai, Y. Shiraishi, T. Hibiya, K. Kakimoto and M. Koyama, J. Jpn. Assoc. Crystal Growth, 24 (1997) 369.
- 17) M. Ratto, E. Ricci, E. Arato, J. Crystal Growth 217 (2000) 233.

- 18) X. Huang, S. Togawa, S.-I. Chung, K. Terashima, and S. Kimura, J. Crystal Growth 156 (1992) 52.
- 19) Private Communication, H. Fujiinad T. Matsumoto.
- 20) H. Fujii, T. Matsumoto and K. Nogi, Acta Mater. 48 (2000) 2933.

第3章 位相シフト干渉法によるシリコン融液表面振動の測定

3.1 はじめに

マランゴニ対流不安定性が結晶成長に及ぼす影響を調べるため、ハーフゾーン法におけるマランゴニ対流の挙動解明が行われてきた。従来の実験的研究では、熱電対や光ファイバーを用いた温度振動の測定や、トレーサー粒子を用いた対流の可視化などが行われてきた¹⁻⁴⁾。これらの手法では熱電対やトレーサー粒子などが融液と反応を起こして対流の挙動を変化させる恐れがある。さらに熱電対は融液との反応を避けるため石英保護管を用いており、そのため1Hz以上の周波数の測定ができない。そのため非接触で応答性の良い光学的手法で行う実験がより好ましい。またシミュレーション計算では、表面が固定されているという仮定で計算を行っているため、表面の変形が実際に起きているのかはわかっていない。そのため本章では、従来溶液からの結晶成長観察に用いられていた位相シフト干渉法を用いて、シリコン融液液柱のマランゴニ対流不安定性に起因する表面振動を測定する。

3.2 過去の非接触測定

Han らは水銀表面を光学的に観察することで、振動マランゴニ対流の振動数を測定している⁵⁾。液柱表面が変形することによってレーザー反射光の干渉パターンが変化し、それによって表面振動の周波数を求めることができる。この実験では液柱直径が3mm、アスペクト比は0.6だった。この実験結果により、彼らはマランゴニ対流の振動数を5Hz、 Ma_{c2} を約900とした。この値は他の実験やシミュレーションの値とは多少異なっている。水銀液柱は表面に酸化膜ができるためマランゴニ対流が抑制された可能性がある。

Cheng らはシリコン融液液柱の表面温度振動を非接触で測定して約0.04~0.08Hzの周波数を得ている⁶⁾。この実験ではそれ以外に1.5Hzの強い周波数を観測している。液柱の共鳴振動である可能性がある。

助らの実験ではイメージ炉加熱による液柱において表面温度振動を非接触測

定した⁷⁾。従来イメージ炉ではランプからの輻射光が強く、マランゴニ対流に起因する温度振動を非接触で測定することは困難だったが、彼らはイメージ炉内に筒を入れて対流に起因する温度振動のみを測定することに成功した。この実験では上下間の温度差を減少させると、温度振動の振幅が小さくなり、さらに周波数は複数次周期から単一周期へと遷移することがわかった。この結果から、マランゴニ数を減少させることによって流速が減少したり、複数次周期が単一周期に変化したという過去の実験結果が非接触測定によっても得られることがわかった。

高木らは熔融スズを用いて表面温度を非接触測定した⁸⁾。熔融スズはシリコン融液に比べ表面張力の温度係数の絶対値が小さく、粘性率が大きいいためマランゴニ数を小さくすることができる。彼らの実験ではこの利点を生かして、非軸対称定常流から振動流に遷移する臨界マランゴニ数 (Ma_{c2}) を実験的に求めた。彼らの実験ではアスペクト比が 2.02 のとき Ma_{c2} が 43.3、振動数が 0.08Hz となった。同じ熔融スズ液柱の実験は Yang らも行っているが、彼らの実験ではアスペクト比が 2 のとき、 Ma_{c2} は 194、振動数は 1.1Hz としている⁹⁾。この違いは高木らが示したように、熱電対の挿入によって対流の挙動を変え、 Ma_{c2} 及び振動数を変化させたためであると考えられる。従って非接触測定はマランゴニ対流の挙動を調べる上で不可欠な手法であるといえる。

3.3 実験方法

3.3.1 シリコン熔融方法

図 3-1 に本研究で用いた実験装置の概略図、図 3-2 に装置の写真を示す。シリコン試料は回転楕円型のイメージ炉で熔融した。片側焦点には最大電力 1300W のハロゲンランプ、もう片側には試料をセットし、ハロゲンランプからの輻射光が試料に集中するようになっている。イメージ炉にはレーザー入射用と観察用の直径 10mm の窓が 2 つ取り付けられており、これらは互いに周方向に 135° 離れている。液柱の直径は 10mm、高さは約 9mm のものを用いた。シリコン試料は上下をカーボン軸で支えられ、石英管の中に封入されている。シリコン試料は実験前にフッ酸：硝酸=1:3 の溶液でエッチングをし、表面の酸化膜 (SiO_2) を除去した。カーボン軸の側面はシリコン融液が濡れるのを防ぐため

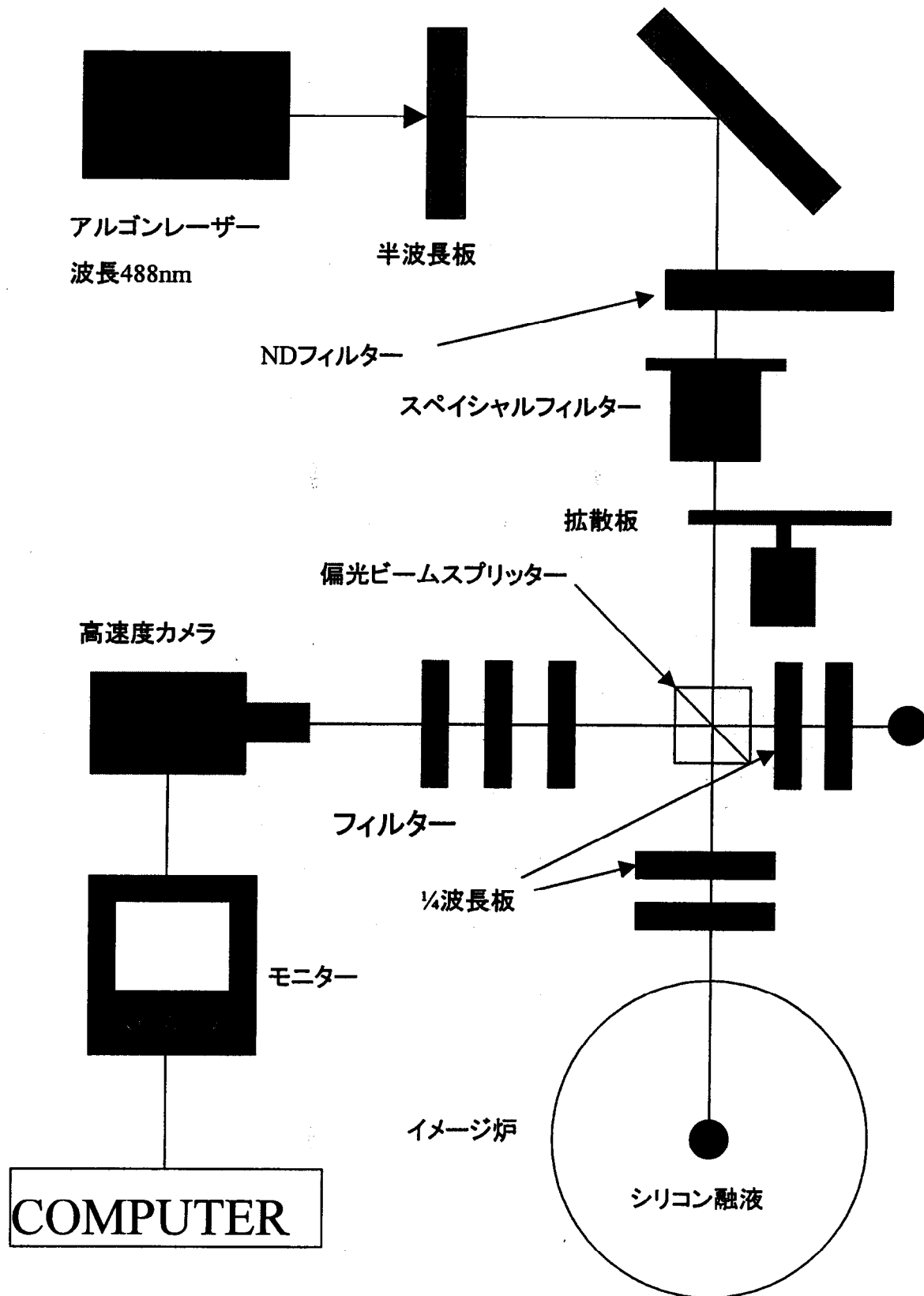
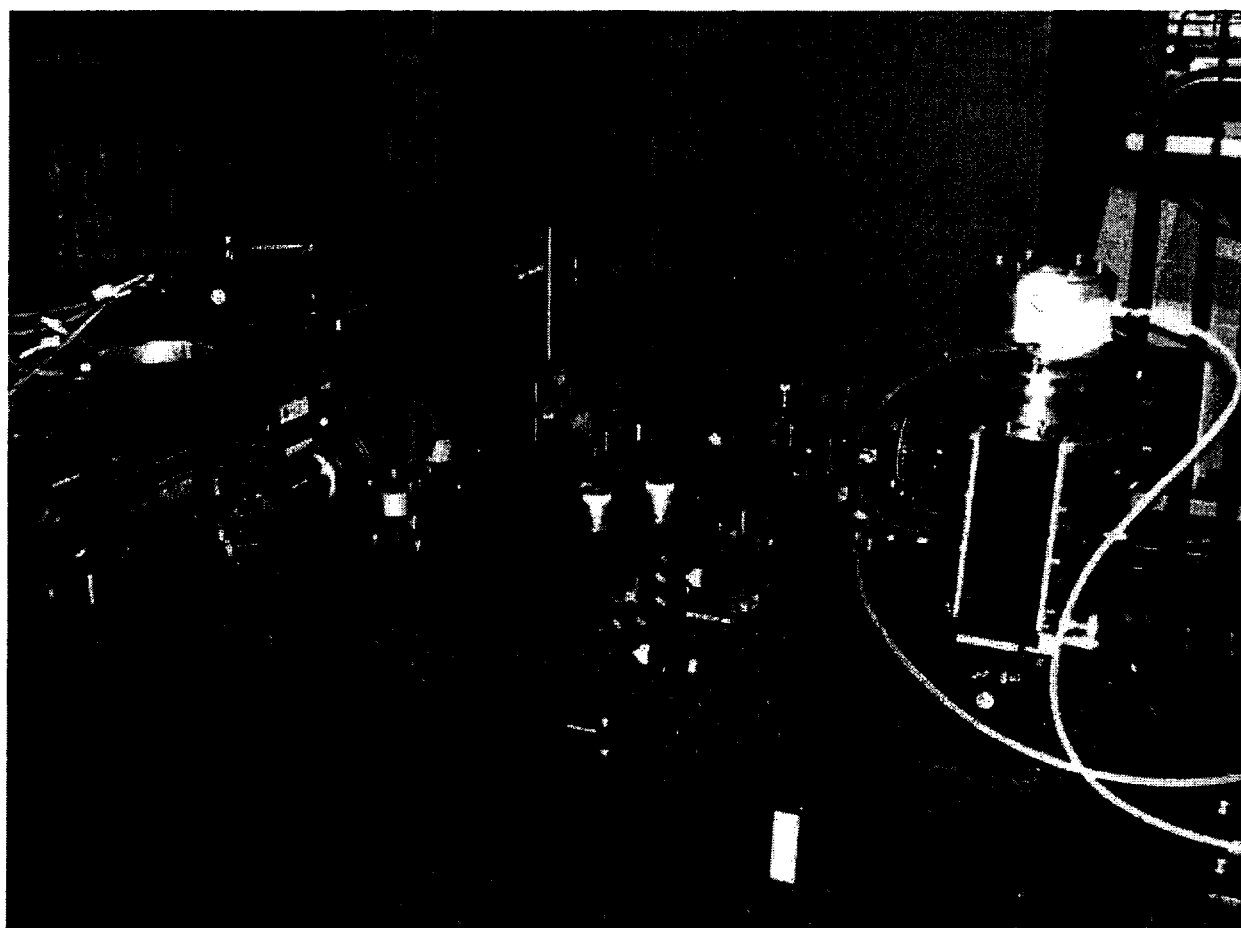


図 3-1 シリコン融液液柱の表面振動測定装置の概念図.



20 cm

図 3-2 シリコン融液表面振動測定用のマイケルソン干渉計の写真.

glassy carbon で覆われている。石英管は上側カーボンを支えるのと融液から蒸発した SiO₂ 及び SiC がイメージ炉の鏡面に付着しないようにするために用いた。ここでは融液表面にレーザーを入射させるため、石英管に直径 12mm の穴が空いている。浮力対流を抑制しマランゴニ対流を顕著にさせるため融液の上側界面は下側界面よりも高温になっている。上下界面の温度勾配は、本研究に近い試料配置で測定した中村らの測定結果を用いて、15K/mm と推測した。実験雰囲気ガスには 6N アルゴンガスを用いて融液表面に酸化膜が生成するのを防いだ。石英管に穴が空いているので炉全体に 4l/min の流量でガスを流した。

シリコン試料は実験前に下側カーボン軸とのみ融着させた。上側カーボン軸とシリコン試料とカーボン軸は実験前は約 1mm 隙間をあける。試料温度が融点近傍まで上昇するとし始めると熱膨張により隙間が埋まり、シリコン融解とともに上側カーボンとシリコン試料が融着する。4 章以降でもこのようにして試料を準備した。

表面振動測定用に用いたマイケルソン干渉系は外部振動の影響を受けないように除振台の上に設置されている。この除振台は 2~3Hz 以上の振動を取り除くことができる。外部振動の他に、炉に流す冷却水による振動、アルゴンレーザー冷却用のファンによる振動、実験室の空調による振動、そしてイメージ炉内の温度変化によるガスの屈折率の振動が考えられる。冷却水の振動は非常に強く実験前の固体の試料のときでも干渉縞が乱れるため測定中のみ冷却水を止めた。アルゴンレーザー冷却用のファンの振動はファンを光学系から分離することで振動の発生を抑えた。また空調の振動は非常に弱いので無視でき、炉内の温度振動は 0.1Hz 以下なので大きな影響はないとした。

図 3-1 で示したように本研究で用いたのは、波長 488nm のアルゴンレーザーで、この波長にしたのは、融液からの輻射光は長い波長の領域で強い強度を持っているため、輻射光とレーザー光を区別しやすいためである。レーザー光は半波長板で偏光方向を自由に変えることができ、ND フィルターで光量を調節する。レーザーはそのままでは干渉性が良すぎて自ら干渉を起こしてスペックルパターンが生じてしまう。そのため拡散板を挿入して干渉性を落とし干渉縞を見やすくした。そしてこのビームを偏光ビームスプリッターで 2 つに分け、一方をシリコン融液表面に、もう一方を参照面に向ける。参照面は融液と同じ形

状にするため、直径 10mm の鏡面研磨シリコン円柱を用いた。融液表面と参照面から反射したレーザー光は偏光ビームスプリッターで再び 1 つになりここで干渉を起こす。融液からの輻射光を取り除くためカメラの前にフィルターを置いた。この干渉縞を CCD カメラで撮影し、それを Quick Phaser(応用計測研究所製)を用いて位相分布図に変換した。

液柱高さが 10mm の場合マランゴニ数 Ma は式(1-7)と表 1-3 の熱物性値を用いて約 64200 となる。ここでは図 2-5(b)を用いて、6N アルゴン雰囲気での表面張力の温度係数を $-0.88 \times 10^{-3} \text{N/m} \cdot \text{K}$ とした。シリコン融液において、マランゴニ対流が定常流から振動流に遷移する際のマランゴニ数は約 100 と考えられているから、本研究で行った実験条件では臨界値を大きく超えた振動流になっていると考えられる。

径方向の温度勾配によって発生する浮力対流の影響は、

$$Ma^{\frac{2}{3}} \cdot Pr^{\frac{2}{3}} \cdot Gr^{\frac{1}{2}} \quad (3-1)$$

と表される¹⁰⁾。ここで Pr はプラントル数、 Gr はグラスホフ数でそれぞれ式(1-7)及び(1-9)で表される。 Gr の代表長さ L と温度差 ΔT はここではそれぞれ液柱の半径及び径方向の温度差となる。径方向の温度勾配はここでは測定していないが、今石らの数値解析結果から ΔT は 30K と推測できる¹¹⁾。この値を使うと Gr は 4290、またシリコン融液の Pr を 0.015 とすると式 (3-1) の値は 402 となり 1 より 2 桁以上大きくなることがわかる。従ってこの実験ではマランゴニ対流が支配的で、浮力対流は無視して良い。

3.3.2 位相シフト干渉法

光干渉法で得られる画像の分解能は波長の 1/4 である。位相シフト法は干渉縞の分解能を飛躍的に向上させる手法で、1970 年代に Bruning らによって開発された¹²⁾。位相シフト法で最初に考えられたのは参照面をピエゾ素子などで微小に動かし干渉縞を変化させ、それらの画像から形状を解析する方法である。この方法はリアルタイムでの測定ができないため 3 カメラ法が開発された。この手法では位相の異なる 3 つの画像から形状を解析する手法で、リアルタイムで精度よく解析できる。3 カメラ法は溶液からの結晶成長に応用されている¹³⁻¹⁷⁾。

図 3-3 に 3 カメラ法の配置を示す。1/2 波長板, 1/4 波長板は, ある特定の偏光方向の光の成分をそれぞれ 1/2 波長, 1/4 波長遅らせることができる。1/2 波長板によって偏光方向を自由に変えることができ, 1/4 波長板は直線偏光を円偏光に変換することができる。図 3-3 では 1/2 波長板を用いて z 軸に対して 45 度偏光方向をずらし, 偏光ビームスプリッターによって z 軸に対して 45 度ずれた偏光成分の光は通し, z 軸に対して -45 度ずれた偏光成分の光は反射される。このようにして光は半分ずつ測定面と照面に向かう。両者は 1/4 波長板を 2 回通るので偏光方向が 45 度ずれ, 再び偏光ビームスプリッターを通るときは両者は同じ方向に向かい干渉を起こすことになる。測定面及び参照面から反射された光の電場をそれぞれ E_o , E_r とすると, それぞれ以下のように表される。

$$\begin{aligned} E_o &= a \sin(\omega t - kx + \phi_o) \\ E_r &= b \sin(\omega t - kx + \phi_r) \end{aligned} \quad (3-2)$$

ここで a, b は測定面及び参照面の反射率によって決まる定数, ω は光の周波数, k は波数, ϕ_o, ϕ_r は測定面及び参照面の高さ情報を表す。この光を 1/4 波長板 (z 軸方向の偏光成分を遅らせる) に通すと, z 軸に対して θ ずれた偏光成分の光の合成電場 E_θ は,

$$E_\theta = \sqrt{\frac{a^2 + b^2 + 2ab \sin(\phi_o - \phi_r + 2\theta)}{2}} \sin(\omega t - kx + \alpha), \quad (3-3)$$

ここで α は ϕ_o, ϕ_r, θ によって決まる位相成分である。従って観察される干渉縞の強度 I は,

$$I = \frac{a^2 + b^2 + 2ab \sin(\phi_o - \phi_r + 2\theta)}{2}. \quad (3-4)$$

光を θ を 0 度, 45 度, 90 度とした偏光スプリッターで 3 分割すると, 以下のような 3 つの干渉縞 $I_1 \sim I_3$ が得られる。

$$\begin{aligned} I_1 &= (a^2 + b^2)/2 + ab \sin(\phi_o - \phi_r) \\ I_2 &= (a^2 + b^2)/2 + ab \cos(\phi_o - \phi_r) \\ I_3 &= (a^2 + b^2)/2 - ab \sin(\phi_o - \phi_r) \end{aligned} \quad (3-5)$$

これらの式から,

$$I = \frac{a^2 + b^2 + 2ab \sin(\phi_o - \phi_r + 2\theta)}{2}. \quad (3-4)$$

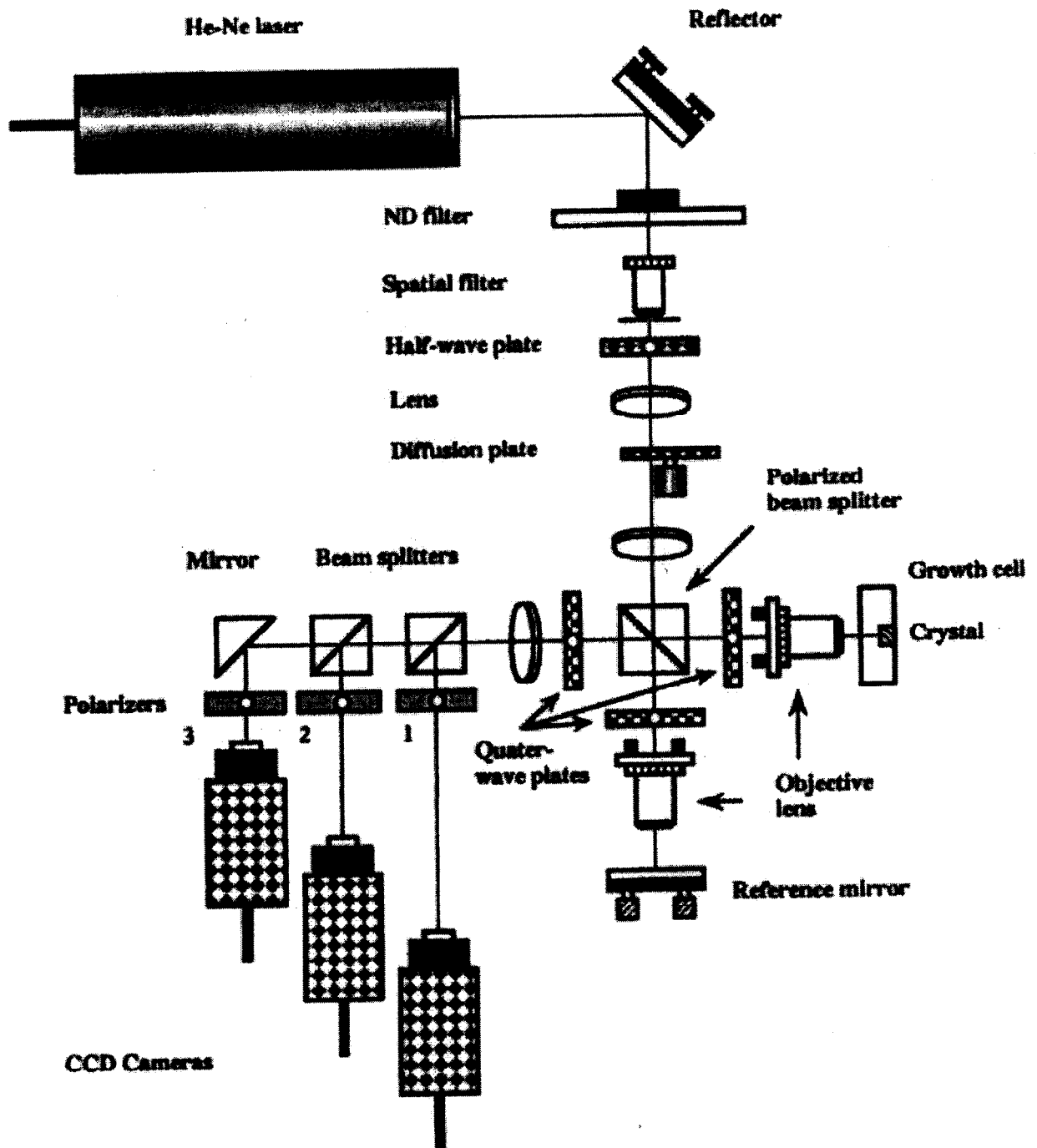


図 3-3 3 カメラ法による位相シフト干渉法 ¹⁴⁾.

となり参照面に対する測定面の高さ情報が得られることになる。

3カメラ法は3つのカメラを同時に使うため設定が困難である。1つの干渉画像から解析する手法も考案されており¹⁶⁾、本研究ではこの手法を用いた。ここでその原理を説明する。

干渉縞の強度 I は座標 (ξ, η) を用いて次のように表される。

$$I(\xi, \eta) = a(\xi, \eta) + b(\xi, \eta) \sin[\phi(\xi, \eta) + \alpha\xi]. \quad (3-7)$$

ここで $a(\xi, \eta)$, $b(\xi, \eta)$ は融液表面と参照面の反射率によって決まる。反射率は場所によって異なるので ξ, η の関数となっている。 $\phi(\xi, \eta)$ は測定波面の位相、 α は測定面と参照面の傾きによって生ずる定数である。ここでは3つ不定のパラメーターが存在するため3点以上のデータが必要である。4点から ϕ を求める場合、以下の式のようになる。

$$\phi = \tan^{-1} \left[\frac{I_4 - I_2}{I_1 - I_3} \right]. \quad (3-8)$$

ここで

$$I_j = I \left(\xi + \frac{\pi j}{2\alpha}, \eta \right) \quad (j=1, 2, 3, 4). \quad (3-9)$$

この手法を用いて干渉縞を高分解能の位相画像に変換した一例を図3-4に示す。0から 2π までの位相値は256階調で表され、0（黒）から255（白）までを白黒の画像で表した。0から 2π までが光の半波長、つまり244nmに相当するから、位相分布図の分解能は約1nmとなる。式(3-8)は4つの点($j=1\sim4$)において位相 ϕ が等しいと仮定しているため正確な値ではない。誤差を少なくするには α の値を大きくする、つまり参照面に対して測定面を大きく傾ける必要がある。しかし測定面を傾けすぎると干渉縞が乱れてしまうので α の値を適度に決める必要がある。

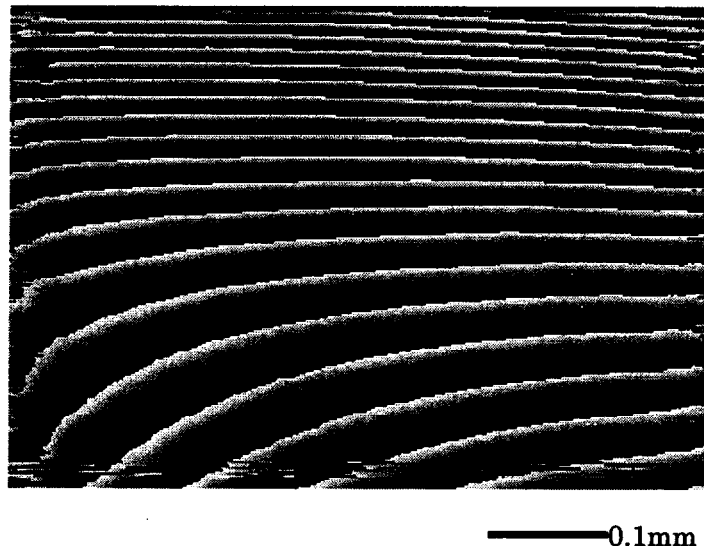


図 3-4 シリコン融液液柱形状を表す位相分布図.

3.4 実験結果と考察

3.4.1 外部振動の影響

光学系は全て除振台の上に置かれているが、それでも全ての振動を取り除くことはできない。外部振動の影響を見積もるため、シリコン融液の代わりに参照面と同じ形状のシリコン円柱をイメージ炉に入れ、位相シフト法によって融液表面振動と同様に振動を測定した。図 3-5 にその結果を示す。固体試料の振動は融液表面の振動に比べて小さいのでここでは測定周期 30Hz のカメラを用いて測定した。そのため周波数は 15Hz までの値が示されている。周波数分布を見ると固体試料の振動は 2~4Hz のところに大きく現われているのがわかる。これは除振台の固有振動数であると考えられる。そして 5Hz 以上の外部振動は除振台によって取り除かれていることがわかった。固体試料の振動の振幅(peak to peak)は約 120nm でこれは融液表面の振動の 5 分の 1 以下である。

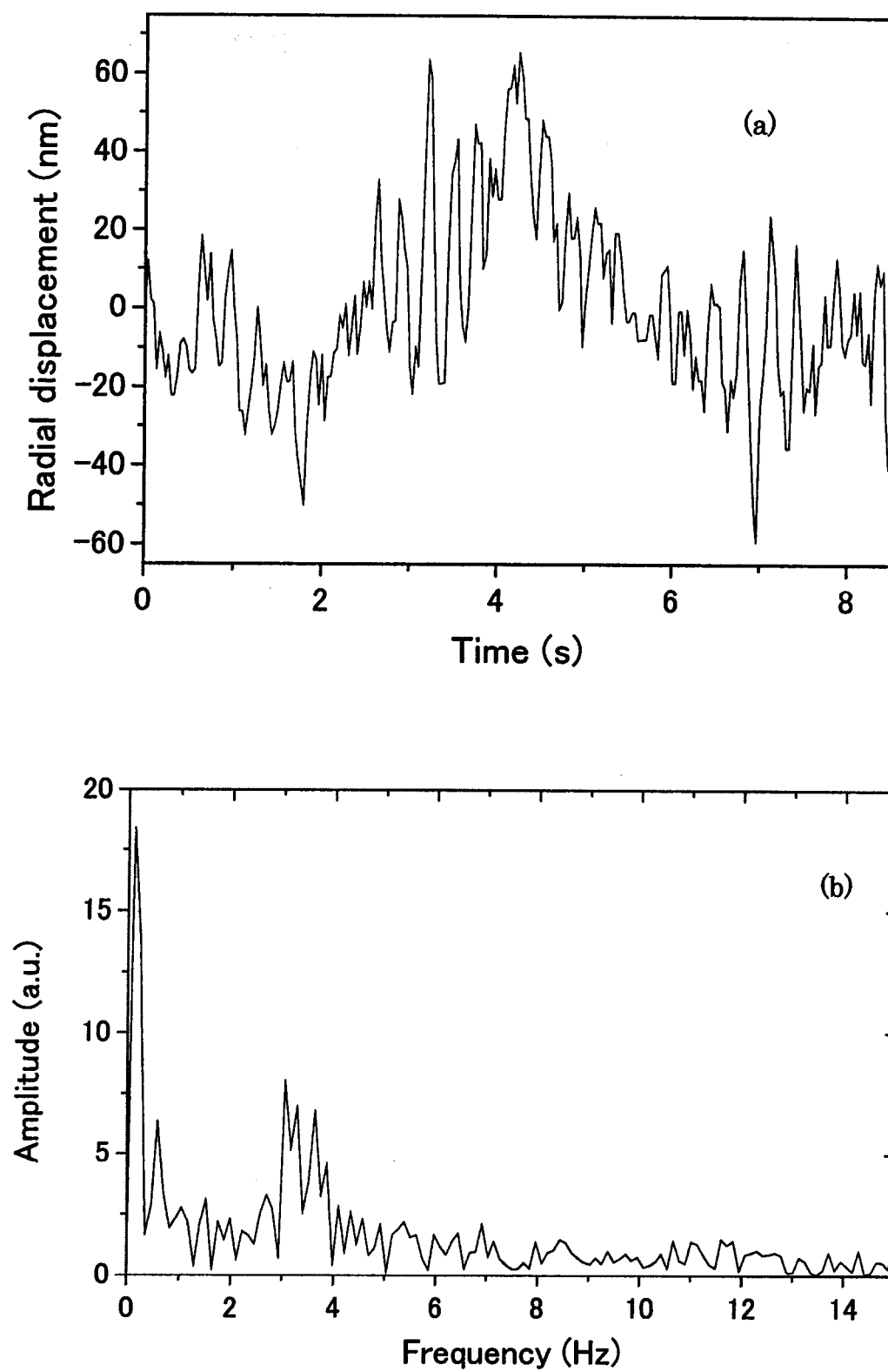


図 3-5 固体試料の振動データ(a)と周波数分布(b).

3.4.2 シリコン融液表面振動

図 3-6 に融液表面振動の振動のデータと周波数分布を示す。Quickphaser では最大で 270 個までのデータしかとれないので、測定時間は 9 秒、FFT で解析できるように 256 個のデータを用いたので 8.5 秒間測定を行った。融液表面振動の振幅はこの測定時間の範囲で 650nm だった。周波数分布を見ると、表面振動は 0.1Hz~5Hz まで見られる。その他に 8.5Hz に一つだけ孤立した振動ピークが見られる。マランゴニ対流に起因する振動はこのように孤立して現われるということは有り得ない¹⁷⁾。そのため 8.5Hz の振動ピークに関しては、外部振動に由来するもの、つまり共鳴振動という可能性が高い。ただこの実験では sampling rate が 30Hz のため、15Hz 以上の周波数の振動は aliasing 効果により 15Hz 以下の周波数として現われる。そのため 8.5Hz の振動は、21.5Hz、38.5Hz というような周波数だったかもしれない。また共鳴振動だったとしても、振動数の計算に必要な液柱高さの測定をここでは正確に行っていないので、共鳴振動数の理論値と比較することは困難である。共鳴振動数の議論は 4 章で行う。

次に 5Hz 以下の周波数について議論する。この範囲に見られる周波数はマランゴニ対流に起因するものと考えられる。振動が非周期的になっているのはマランゴニ数が Mac_2 を大きく超えていることを表している。このような非周期振動流は、中村らの温度振動の測定でも見つかっている¹⁻³⁾。温度振動の測定では、1Hz 以上の高い周波数は熱電対の応答性により検出できないが、本研究では光学的手法を用いることにより 5Hz までのマランゴニ対流に起因する表面振動を測定することができた。

3.5 まとめ

本研究では非接触でシリコン融液のマランゴニ対流を測定する手法として、位相シフト干渉法による表面振動の測定方法を開発した。従来の位相シフト法では 3 つのカメラを必要としたが、ここでは 1 つのカメラから高分解能の位相分布図を得た。表面振動を測定した結果、0.1~5Hz の範囲に複数周期の振動があり、それとは別に 8.5Hz に孤立した振動ピークが見られた。複数周期の振動はマランゴニ対流に起因するものと思われるが、孤立した振動ピークは共鳴振

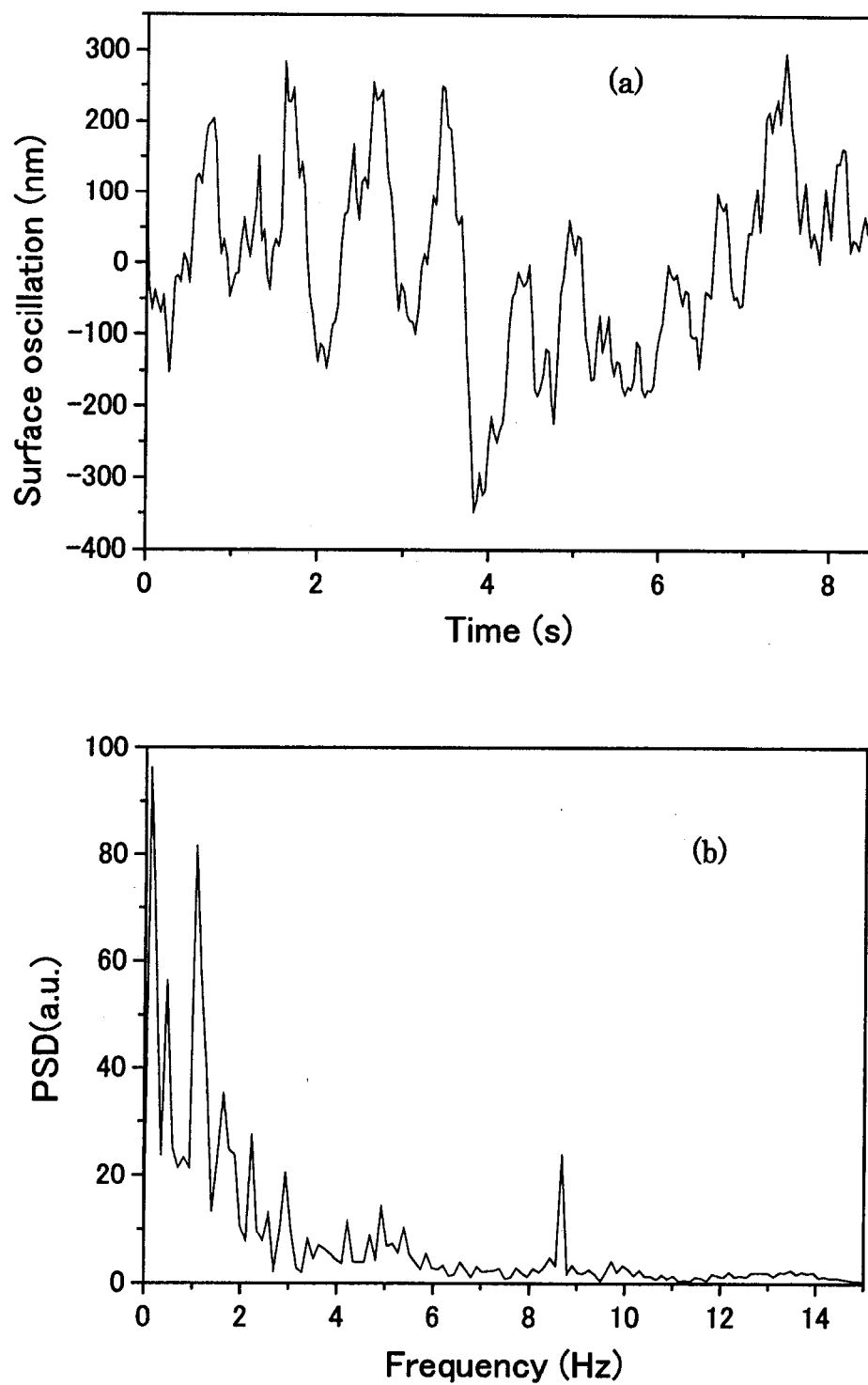


図 3-6 シリコン融液表面振動のデータ(a)とその周波数分布(b).

動である可能性が高い。また外部からの振動の影響を見積もるため、固体試料を用いて振動を測定した結果、外部からの振動は融液の振動に比べ小さいことがわかり、融液の表面振動が確かに測定できたことがわかった。

参考文献

- 1) S. Nakamura, T. Hibiya, K. Kakimoto, N. Imaishi, S. Nishizawa, A. Hirata, K. Mukai, S. Yoda and T. S. Morita: J. Cryst. Growth 186 (1998) 85.
- 2) S. Nakamura, T. Hibiya, N. Imaishi, S. Yoda, T. Nakamura and M. Koyama, Microgravity Sci. Tech. 12 (1999) 56.
- 3) S. Nakamura, T. Hibiya, N. Imaishi, and S. Yoda, Adv. Space. Res. 24 (1999).
- 4) P. Dold, A. Cröll, M. Schweizer, S. Nakamura, T. Hibiya and K. W. Benz, Proc. SPIE 3792 (1999).
- 5) J. H. Han, Z. W. Sun, L. R. Dai, J. C. Xie and W. R. Hu, J. Crystal Growth 169 (1996) 129.
- 6) M. Cheng and S. Kou, J. Crystal Growth 218 (2000) 132.
- 7) T. Azami, S. Nakamura and T. Hibiya, J. Crystal Growth 231 (2001) 82.
- 8) K. Takagi, M. Otaka, H. Natsui, T. Arai, S. Yoda, Z. Yuan, K. Mukai, S. Yasuhiro and N. Imaishi, J. Crystal Growth 233 (2001) 399.
- 9) Y. K. Yang, S. Kou, J. Crystal Growth 222 (2001) 135.
- 10) Y. Okano, A. Hatano and A. Hirata, J. Chem. Eng. Jpn. 22 (1989) 385.
- 11) N. Imaishi, S. Yasuhiro, T. Sato and S. Yoda: Proc. SPIE 3792 (1999) 344.
- 12) J. H. Bruning, D. R. Herriot, J. E. Gallagher, D. P. Rosenfield, A. D. White and D. J. Brangaccio, Appl. Opt. 13 (1974) 2693.
- 13) K. Onuma, K. Tsukamoto and Suezou Nakadate, J. Crystal Growth 129 (1993) 706.
- 14) K. Onuma, T. Kameyama and K. Tsukamoto, J. Crystal Growth 137 (1994) 610.
- 15) K. Onuma, T. Nakamura and S. Kuwashima, J. Crystal Growth 167 (1996) 387.
- 16) K. Creath and J. Schmit, Opt. & Lasers Eng. 24 (1996) 365.
- 17) N. Imaishi, private communication.

第4章 シリコン融液表面で発生する共鳴振動とマランゴニ対流に起因する振動

4.1 はじめに

前章では光干渉法を用いて、マランゴニ対流の不安定性に起因するシリコン融液表面振動を測定したが、マランゴニ対流に起因する振動と同時に 8.5Hz に液柱の共鳴振動と思われるものが見つかった。また Cheng らの表面温度測定及び Han らの表面振動測定でも孤立した強い振動ピークが見つかっていて、これも液柱の共鳴振動である可能性がある^{1,2)}。このように液柱の共鳴振動が同時に測定されるため、マランゴニ対流に起因する振動と共鳴振動との区別がつかないことが非接触測定では問題となる。

また宇宙ステーションでは g-jitter と呼ばれる機械振動が存在し、この振動が実験に及ぼす影響について考慮しなければならない。g-jitter は広い範囲の周波数で存在するため、共鳴振動数を予測すれば、シリコン融液液柱の実験で共鳴振動数に相当する g-jitter のみを取り除くことが可能となる。

共鳴振動の理論的解析は Sanz ら、Gañán ら、そして Tsamopoulos らによって行われている³⁻⁶⁾。また水などの透明液体を用いて理論計算を確かめる実験も Sanz, Gañán そして Molloy らによって行われている^(3-5,7)。実験で得た共鳴振動数は理論計算で求められた値とよく一致するため、理論計算が正確である事を示している。共鳴振動は透明液体での実験は行われてきたが、シリコン融液などの金属融液でも理論計算と一致するかどうかはまだわかっていない。金属融液は水などの透明液体とは熱物性値が大きく異なっており、このような融液でも Sanz らの理論計算が適用できるかどうかは不明である。

本研究では前章の実験で問題になった共鳴振動の有無を確かめるため、高速度カメラを用いてシリコン融液において発生する振動を測定し、理論計算の結果を用いてこれが共鳴振動である事を確認する。前章の表面振動の測定や Cheng らの表面温度測定で問題になったのはカメラの sampling rate がそれぞれ 30Hz, 10Hz となっていたため、高い振動数に対しては aliasing effect により正しい振動数が測定できなかった。この問題を解決するため本研究では高速度カメラを

用い、sampling rate を 500Hz にまで向上させ、正しい周波数測定を行った。

次に本研究ではマランゴニ対流に起因する表面振動の考察を行う。ここではマランゴニ対流の振動数と対流の 3 次元構造について議論する。熱電対を用いた温度測定の実験では、熱電対の応答が遅いため 1Hz 以上の周波数が測定できなかった。またトレーサ粒子も高周波の振動流には粒子が追跡できない。光干渉法は使用するカメラの sampling rate の半分の周波数まで測定できる。ここでは高速度カメラを用いるため 250Hz までの周波数が測定できる。また対流の 3 次元構造については、過去に今石らや Leypoldt らがシミュレーション計算を行って解析している^{8,9)}。また実験的には中村らが 4 本の熱電対を用いて融液内部の温度振動からマランゴニ対流の 3 次元構造を考察している^{10,11)}。位相シフト干渉法では 1 方向からの観察しか行えないが、表面形状を微小領域ながら 3 次元形状の観察が行えるので、この手法を用いてマランゴニ対流の 3 次元構造を考察する。

4.2 共鳴振動の理論計算

共鳴振動とは外部振動のうち、液柱の形状、物性値によって決まる固有の振動数に一致するものが液柱表面の振動に現われるものである。Bauer は無限に長い液柱を仮定して共鳴振動の計算を行った¹²⁾。実際には上下界面にディスクの存在を仮定したが、ディスクと液体の抵抗はないので無限に長い液柱と考えて良い。彼らの計算結果では共鳴振動数 $f_{m,n}$ は以下のように表される。

$$f_{m,n}^2 = \frac{\gamma}{\rho R^3} \left[m^2 + \frac{n^2 \pi^2}{(h/R)^2} - 1 \right] \frac{n\pi}{(h/R)} \times \frac{I_m\left(\frac{n\pi}{h/R}\right)}{I_m\left(\frac{n\pi}{h/R}\right)}. \quad (4-1)$$

ここで γ は表面張力、 ρ は密度、 R は液柱の半径、 h は液柱の高さ、 n は軸方向の波数、 m は周方向の波数、 I_m は修正ベッセル関数を表す。この手法は上下界面の固体ディスクの存在を無視しているため、液柱が低いほど誤差が大きくなることが指摘できる。

この問題を解決するため、Sanz らは上下界面が固体ディスクで固定された液柱の共鳴振動数を計算した^{3,4)}。彼らの計算では粘性、重力の影響は無視し、液

柱は密度の異なる他の液体で囲まれている場合を想定している。半径 R , 高さ L , 密度 ρ^i の液柱が密度 ρ^o の液柱で囲まれている場合を考える。彼らが共鳴振動数の計算において用いた仮定は以下の通りである。

- (1) 表面振動は液柱の半径に比べると微小である。
- (2) 液柱内部, 外部の液体の運動は表面振動のみによるものとする。
- (3) 液体の密度, 表面張力 (σ) は場所によらず一定である。
- (4) 粘性と重力は無視する。

彼らの計算結果を図 4-1 に示す。ここで横軸は液柱のアスペクト比 (液柱高さ/液柱の直径), 縦軸は無次元化された共鳴振動数を表す。彼らの計算では全ての物理量は, 長さ R , 時間 ($\rho^i R^3 / \sigma$), 圧力 σ / R で無次元化されている。そのため実際の周波数 $f_{m,n}$ と無次元化周波数 $\omega_{m,n}$ の間には次のような関係がある。

$$f_{m,n} = \frac{\omega_{m,n}}{2\pi} \left(\frac{\rho R^3}{\sigma} \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (4-2)$$

m は周方向の振動モードで $m=0$ のときが軸対称振動。 N は軸方向の振動モードである。各振動モードに対する液柱の振動の様子を図 4-2 に示す。 $(m, N)=(0, 1)$ のモードは, 液体の体積保存が成り立たないので存在しない。 Sanz らは理論計算が正しいことを確かめるため, シリコンオイルの液柱を用いて表面振動を測定し, 実験で得られた共鳴振動数が理論値とよく一致することを示した。

Sanz らの計算では粘性, 重力を無視しているが, 粘性の影響は Tsamopoulos ら⁵⁾, 重力の影響は Gañán らが計算している⁶⁾。 Tsamopoulos らの計算ではレイノルズ数 Re (式(4-3)) が共鳴振動数及びその減衰率に及ぼす影響を調べた。

$$Re = (\rho \gamma R)^{1/2} / \mu \quad (4-3)$$

ここで μ は動粘性率を表す。粘性を無視した Sanz らの計算は Re を無限大としていることになる。本研究の実験においては $\rho=2.52 \times 10^3 \text{kg/m}^3$, $\gamma=0.8 \text{N/m}$, $R=5 \times 10^{-3} \text{m}$, $\mu=8.8 \times 10^{-4} \text{Pa}\cdot\text{s}$ なので $Re=3600$ となる。 Tsamopoulos らは文献 3) の図 4(b) で Re と共鳴振動数の関係を示している (図 4-3)。この図を見ると, Re が 1000 以上では Re が無限大のときの振動数とほぼ同じである。従って本研究の実験では粘性の影響はないものと考えて良い。

次に重力の影響を考慮した Gañán らの計算結果について考察する。彼らはポ

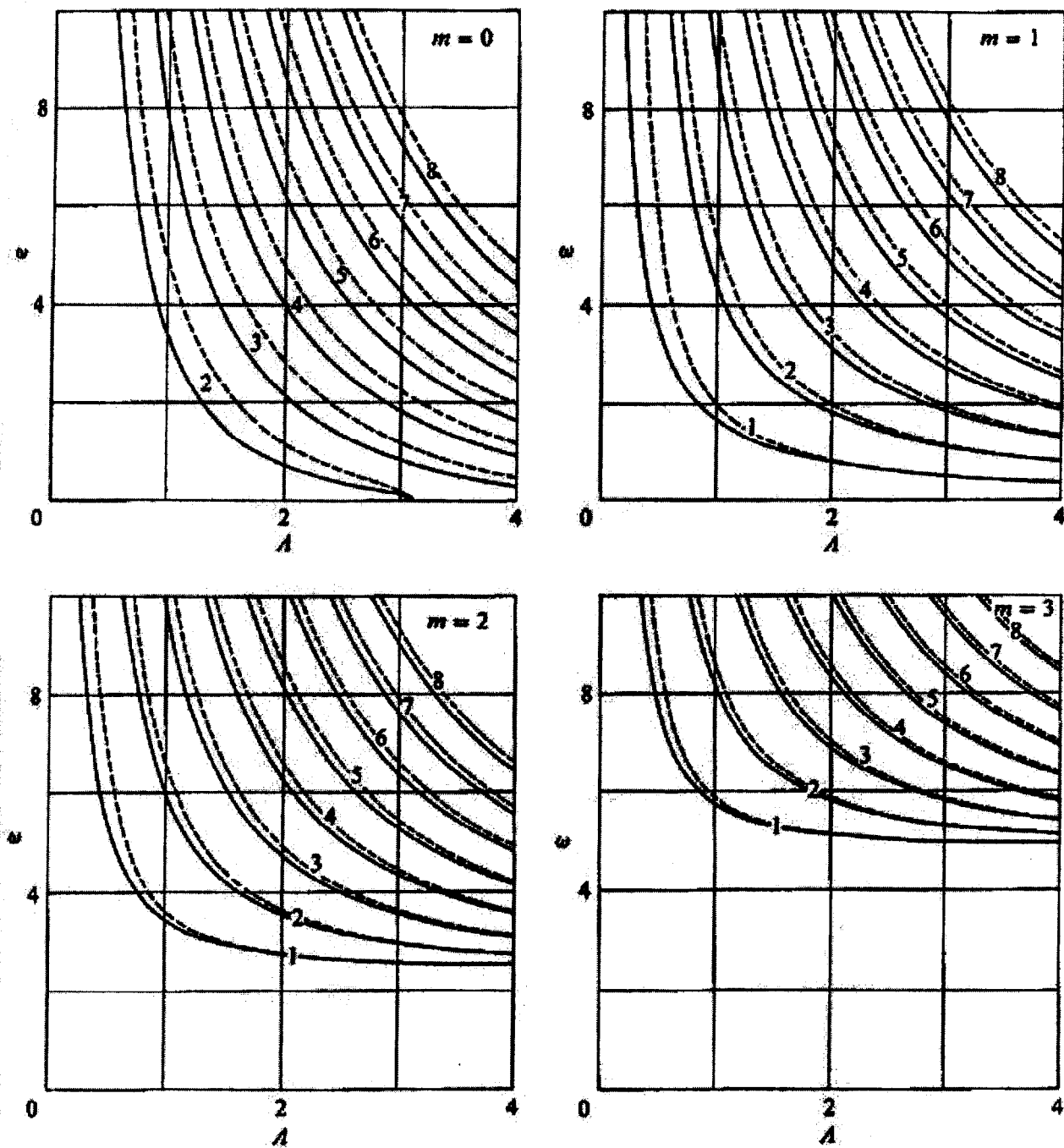


図 4-1 Sanz らが求めた液柱共鳴振動の理論値⁴⁾. 横軸は液柱のアスペクト比, 縦軸は無次元化された振動数, m は周方向のモード, そして N は軸方向のモードを示す.

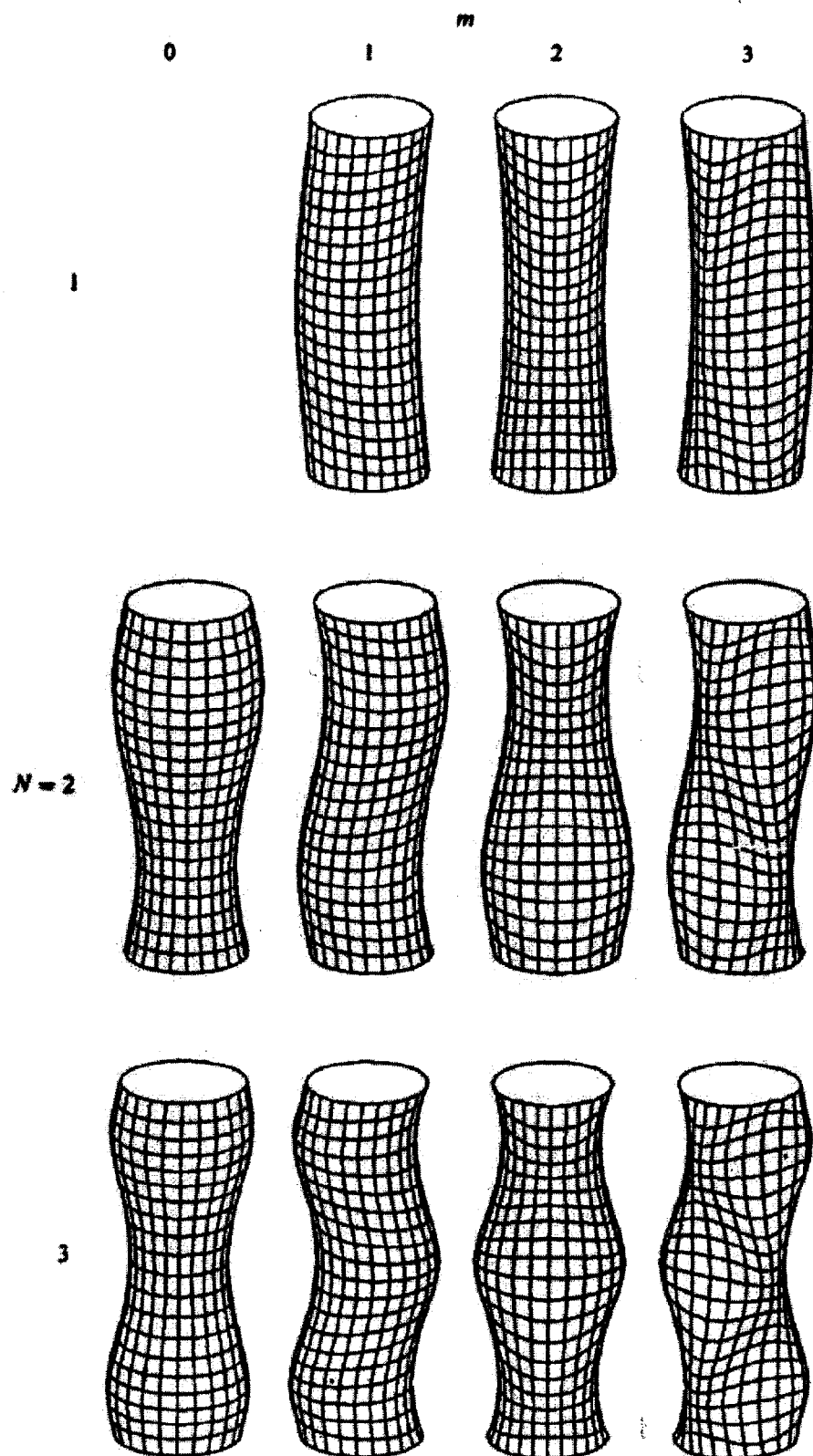


図 4-2 液柱の振動モードの模式図⁴⁾. m は周方向モード, N は軸方向モードを表す.

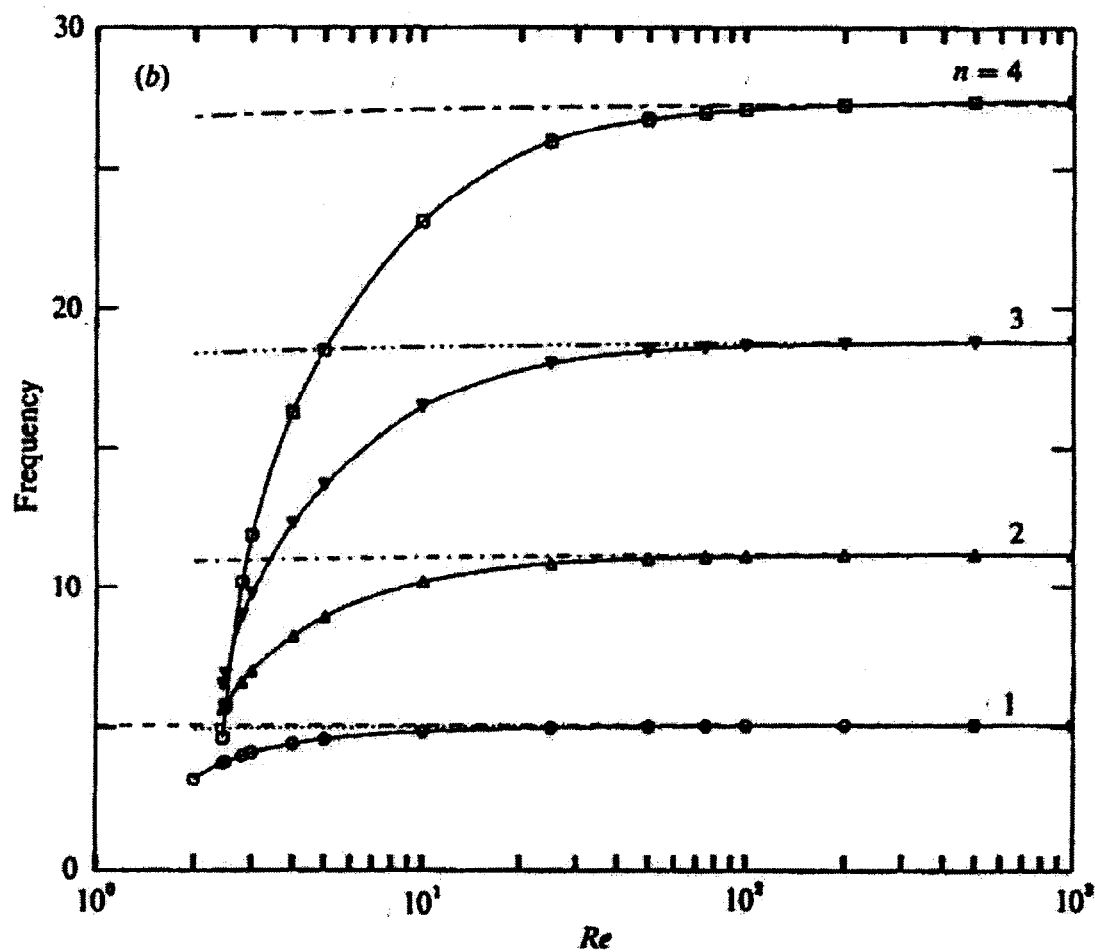


図4-3 共鳴振動数とレイノルズ数の関係. レイノルズ数は粘性率に逆比例する (式(4-3)). Tsamopoulos らの計算結果⁶⁾.

ンド数 B (式(4-4)) を重力の影響のパラメーターとしている。

$$B = g\rho R^2 / \gamma \quad (4-4)$$

ここで g は重力加速度 (9.8m/s^2) を表す。本研究の実験では $B=0.8$ となる。Gañán らが計算したボンド数と共鳴振動数の関係を図 4-4 に示す。この図を見ると $B=0.8$ では共鳴振動数はほとんど変化しない事がわかる。以上から、本研究における実験条件では粘性、重力の影響はほとんど受けないことがわかった。従って本研究では粘性、重力の影響を無視した Sanz らの結果を用いることにする。

4.3 実験方法

試料の準備方法は3章と同じである。本章では液柱高さを $5.5\text{mm} \sim 9.3\text{mm}$ まで変化させた。前章では aliasing 効果により 15Hz より高い周波数の測定ができなかったので、新たに高速度カメラを導入した。高速度カメラは Redlake 社の製品を使用した。このカメラは最大 1000Hz までの測定が可能となる。撮影した干渉縞は AVI ファイルというデジタル形式で保存し、実験後に解析し位相分布図に変換した。図 4-5 に得られた干渉縞の写真とそれを変換した位相分布図を示す。

位相分布図から径方向変位(RD)、周方向勾配(AZ)、そして軸方向勾配(AX)の3種類の表面振動を解析した。径方向変位とは、図 4-5(b)において例えば A 点の位相値の時間変化を示す。周方向勾配は図 4-5(b)の A 点と B 点の位相値の平均勾配、軸方向勾配は同様に A 点と C 点の位相値の平均勾配を表す。このように3種類の振動を測定することで振動数の決定をより正確にし、同時に表面形状の3次元的な変化も調べることができる。表面形状の時間変化は融液内部の対流に起因する圧力変化によるものと考えられるから、マランゴニ対流の不安定性における3次元構造も調べる事ができると思われる。

4.4 実験結果

図 4-7～4-9 に液柱高さが 6.5mm のときの3種類の振動データ (RD, AZ, AX) とそれらの周波数分布を示す。高速度カメラの sampling rate は 500Hz なので 250Hz まで周波数分布が得られるが、 60Hz 以上には振動ピークが見られないので 60Hz までの周波数分布を示した。この条件ではマランゴニ数は約 6200 と見

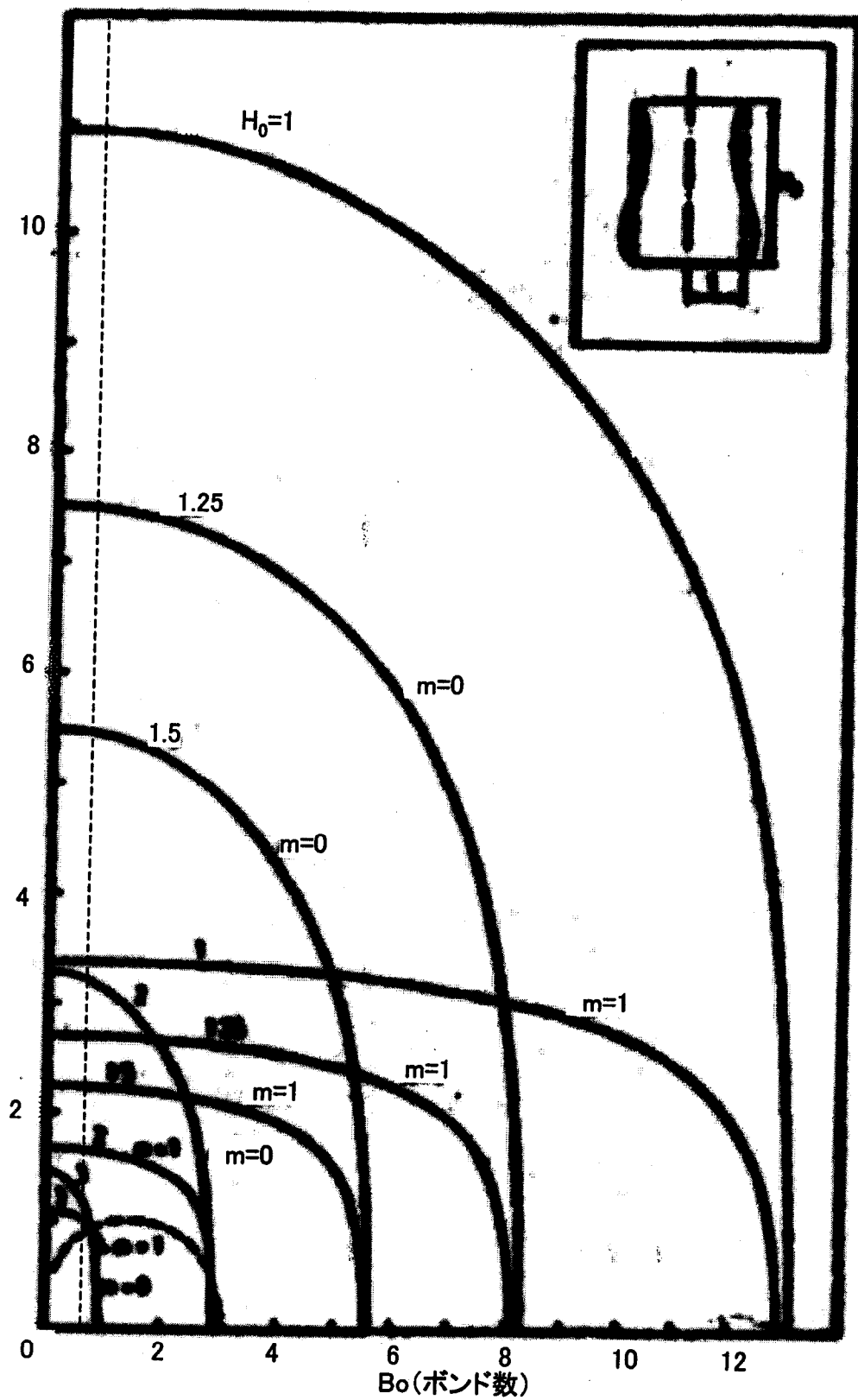


図4-4 共鳴振動数とボンド数(B)の関係. Gañánら の計算結果⁵⁾.

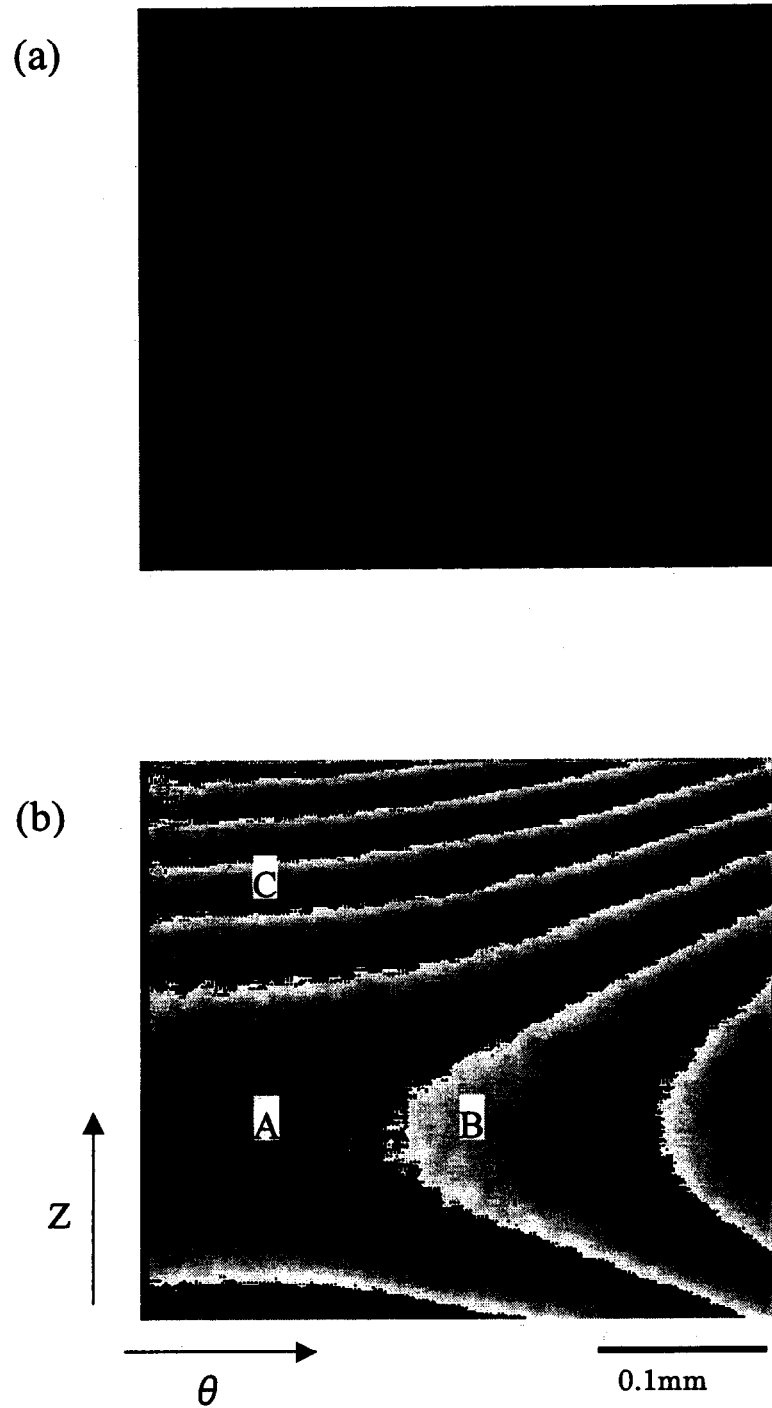


図 4-5 (a) シリコン融液表面の干渉縞 (b) (a)の画像を位相シフト法を用いて変換した位相分布図.

積もられる。径方向変位の振幅 (peak to peak) は $1.5 \mu\text{m}$ で、これは西野らによる低プラントル数流体の表面振動と同じ程度である¹⁵⁾。

次に RD, AZ, 及び AX の相関について調べる。相互相関は以下の式で定義されている。

$$\text{Corr}(g, h)_j = \frac{\sum_{k=0}^{N-1} g_{j+k} h_k}{\sqrt{\sum_k g_k^2 \times \sum_k h_k^2}} \quad (4-5)$$

ここで g_k , h_k は離散的関数である。測定間隔が Δt のとき、連続関数 $g(t)$, $h(t)$ との関係は次のようになる。

$$g_k = g(k \Delta t), \quad (4-6)$$

$$h_k = h(k \Delta t). \quad (4-7)$$

j は g_k の h_k に対する遅れを表す。 g_k , h_k は $k=0 \sim N-1$ まで定義されているが、 k が N より大きくなったときは、

$$g_k = g_{k-N} \quad (4-8)$$

と定義する。 k が -1 以下になったときも同様に扱う。実際の計算は 2 つのデータを FFT で変換し、一方ともう一方の複素共役を掛け合わせ、それを再び FFT で逆変換する。相関関数は絶対値が相関の強さを表していて、正の値、負の値がそれぞれ正の相関、負の相関を表す。

図 4-10 に RD と AZ, 及び RD と AX の相関関数を示す。図 4-10(b) は 0s で最大の値をとるので、RD と AX には同位相の関係があることがわかる。一方図 4-10(a) は -0.2s で最大値をとるので RD と AZ には 0.2 秒時間がずれて同位相の関係があると考えられる。

4.5 考察

4.5.1 共鳴振動の理論値との比較

図 4-6~4-8 で見られる 21, 24.5, 52Hz の振動数は 0.1~5Hz の低周波側の振動数と異なり、単一でピークが現われている。このことからこれらの振動数は液柱の共鳴振動数ではないかと思われる。このような振動ピークは液柱の高さを変えても現われた。これらの振動数が共鳴振動数であるかどうか確かめるために、4-2 で述べた理論解析の結果を用いる。図 4-2 で示した Sanz らの計算結

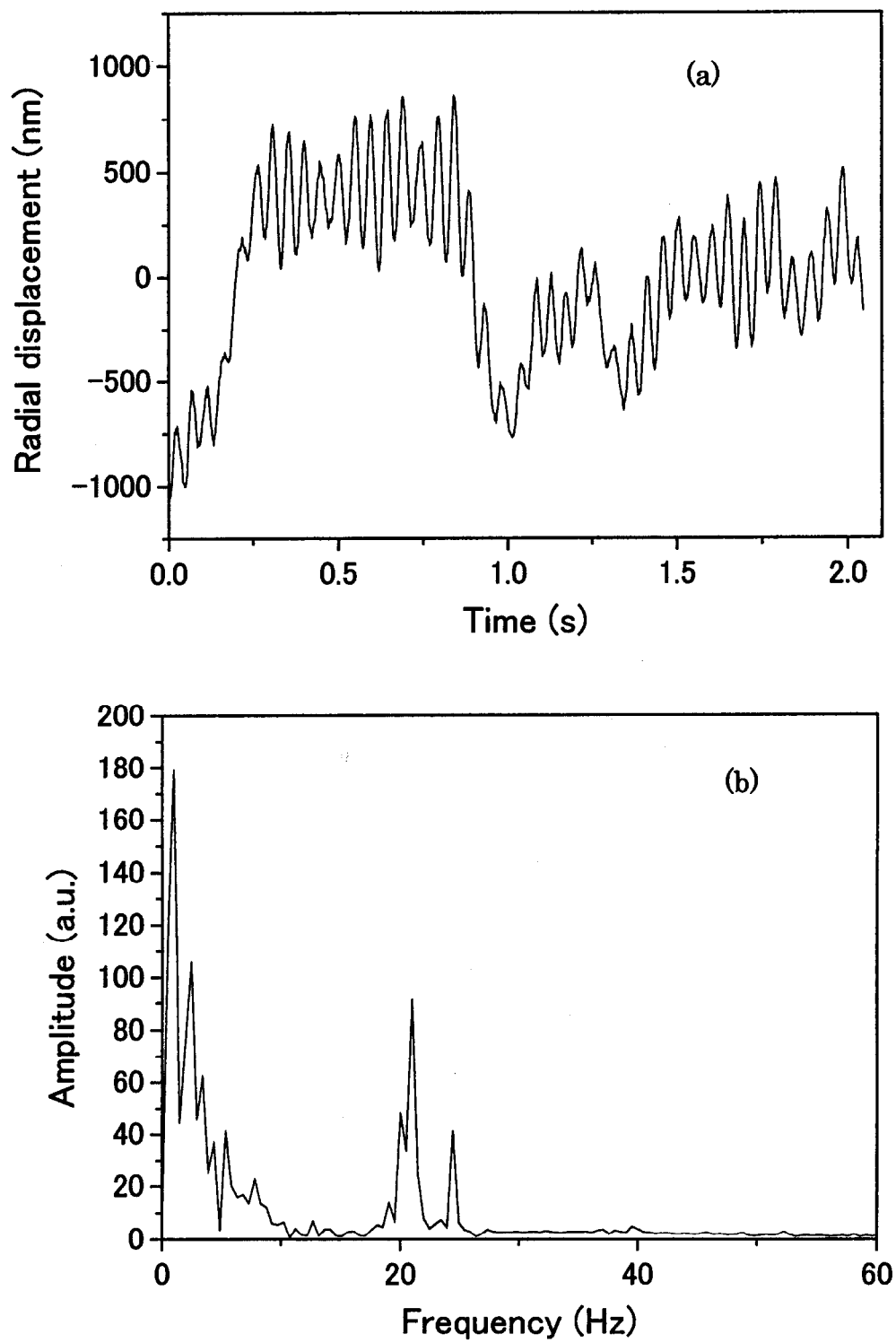


図 4-6 (a) 融液表面振動の径方向変位(RD)のデータ. (b) (a)の周波数分布.

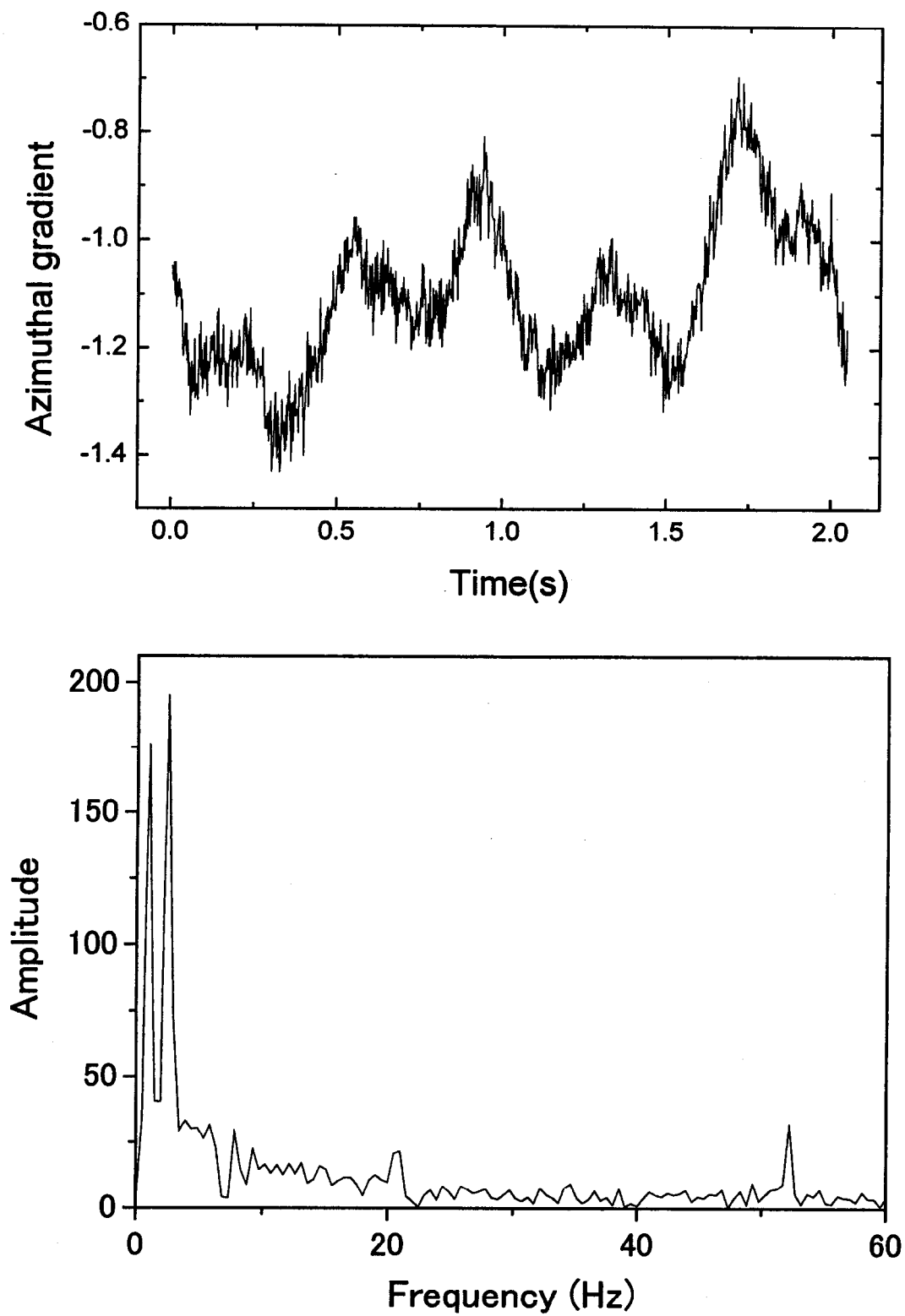


図 4-7 (a) 融液表面振動の周方向勾配(AZ)のデータ. (b) (a)の周波数分布.

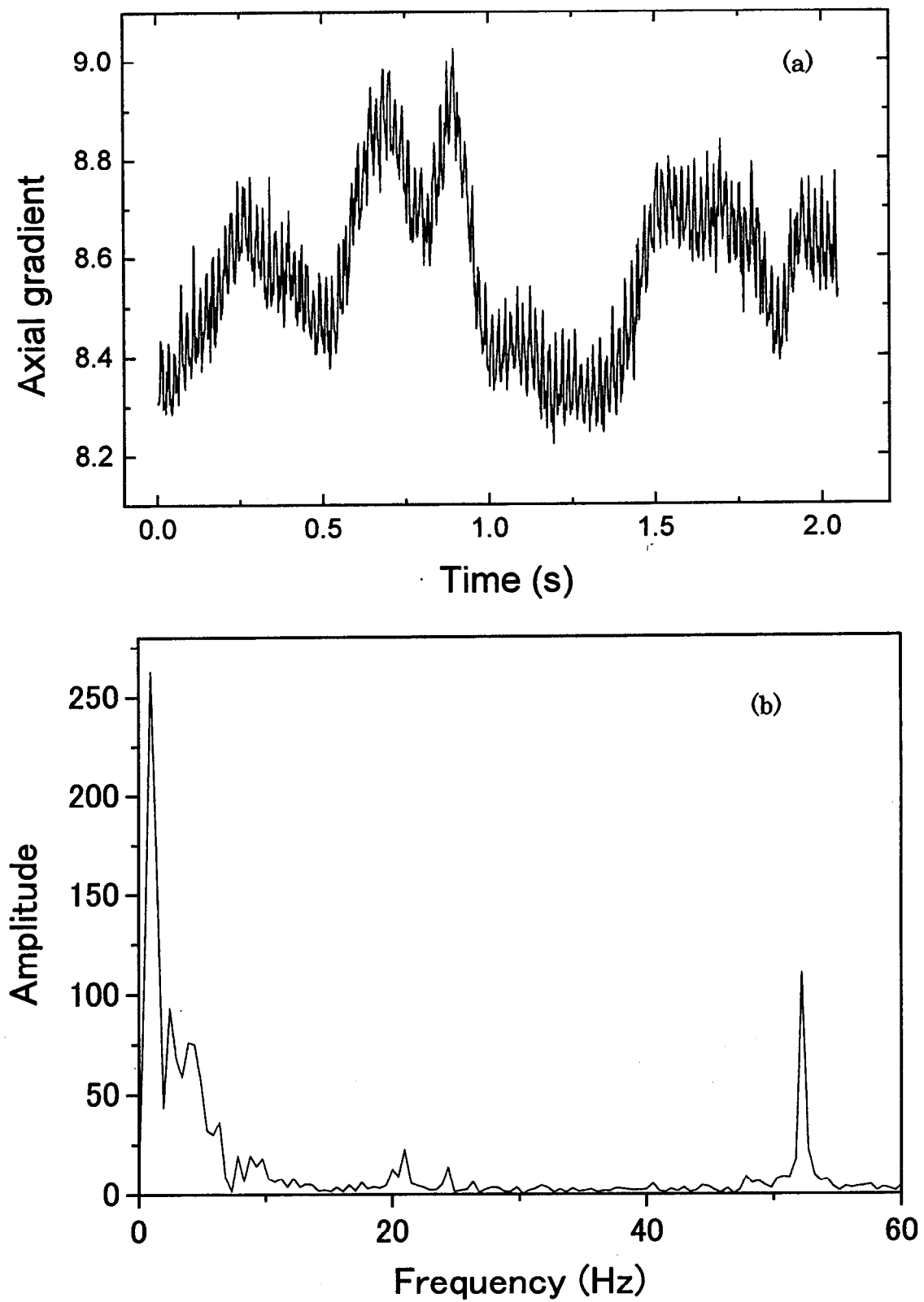


図 4-8 (a)融液表面振動の軸方向勾配(Ax)のデータ. (b) (a)の周波数分布.

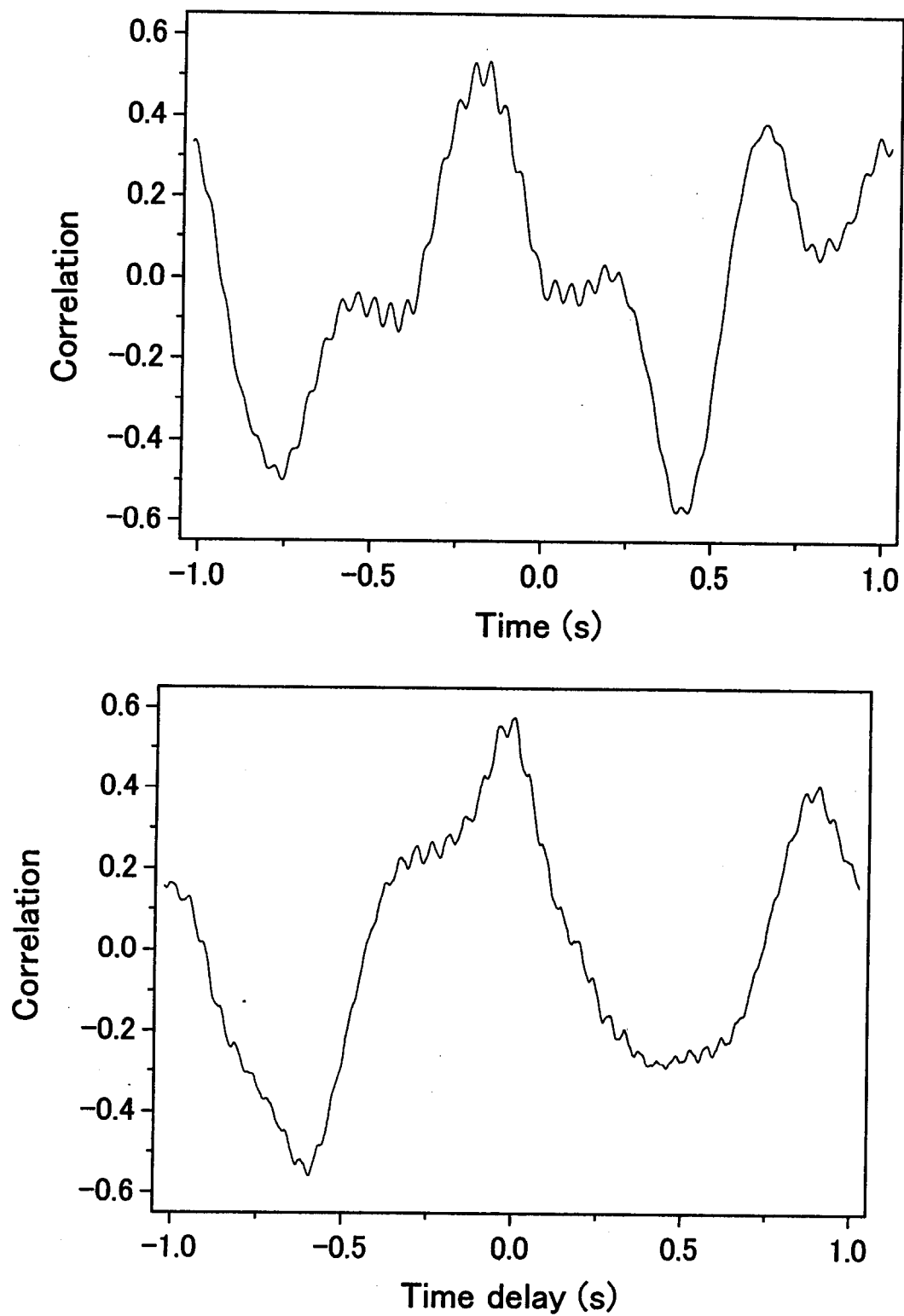


図 4-9 (a)RD と AZ の相関関数. (b)RD と AX の相関関数.

果を用いる。式(4-2)を用いて無次元化された共鳴振動数を本研究での実験条件に当てはめて実際の振動数に変換する必要がある。ここでは密度 ρ を $2.52 \times 10^3 \text{kg/m}^3$ 、半径 R を $5 \times 10^{-3} \text{m}$ 、表面張力 σ を 0.77N/m とする。これらの値を用いて本研究の実験における共鳴振動数の理論値と、本研究の実験で得た共鳴振動数とを図 4-10 で比較する。この図を見ると両者はよく一致するので、本研究で見つけた振動数は共鳴振動数であるとしてよい。

図 4-6～4-8 を見ると 21.5Hz, 24Hz の振動数は RD で強く AZ, AX では弱い。一方 52Hz の振動数は RD では現われていないが、AZ, AX で現われている。これはレーザーを当てた位置が融液の中央部分だったため $(m, N) = (0, 2)$ モードでは振動の節の部分を観測していたためであると思われる。一方 $(m, N) = (1, 1)$ モードでは軸方向には振動の節がないため RD で強い振動が現われている。また 21Hz と 24.5Hz の振動数は 2 つに分かれているが、これは液柱の非対称制により振動ピークが分裂したものと考えられる。このような振動の分裂は液柱高さが 6.5mm の試料のときのみで他の試料の周波数分布には現われていない。

液柱の孤立した振動ピークは過去に Chen ら¹⁾、及び Han ら²⁾の実験でも見つかっている。Chen らの実験では液柱半径 6.35mm、アスペクト比 $A = 0.79$ となっているのでこの値を用いて共鳴振動数を計算すると 11.7Hz となる。彼らの実験の測定周期は 10Hz なので、aliasing 効果を考えるとこの振動数は 1.7Hz に現れることになり、孤立したピーク (1.5Hz) と理論値とがよく一致する。そのため Chen らの実験で見つかった振動は共鳴振動であると考えるのが妥当である。一方 Han らの実験ではアスペクト比や測定周期が明らかにされていないため、理論値と比較することはできないが、本研究での結果との類推から同様に共鳴振動であった可能性が高い。

次に共鳴振動の発生原因を考察する。共鳴振動は外部振動のうち液柱の形状に固有の振動数が共鳴して現われると考えられているが、固体試料の振動測定では共鳴振動数に相当する外部振動は見つかっていない。そのため共鳴振動の発生原因として以下の 3 通りが考えられる。

1. 外部振動には共鳴振動に相当する振動数が微小ながら存在するので、この微小な振動が増幅されシリコン融液の共鳴振動として現われた。

2. 融液内部のマランゴニ対流のうち共鳴振動数に相当する振動を持つものが存在し、この振動が融液表面を刺激して共鳴振動を発生させた。
3. シリコン融液と上下カーボン軸が濡れによる反応を起こし、そのエネルギーによって共鳴振動が発生した。

Sanz らが行った実験では共鳴振動を発生させるために強制的に上下ディスクを振動させているが、その振幅と共鳴振動で発生する表面振動の振幅は同じ程度である³⁾。Sanz らとは扱った液体が異なるが、1 の仮定はありえないように思う。次に2の可能性だが、過去に行われた実験やシミュレーションでは5Hz以上にマランゴニ対流の振動は見つかっていない。本研究ではマランゴニ数が大きく、シミュレーション計算と単純に比較できないが、共鳴振動に相当する振動数を持つマランゴニ対流の振動が存在したとしても共鳴振動を発生させるほど強いエネルギーがあるとは考えにくい。従って3の可能性が最も高いと考えられるが、今のところその確証はない。

10Hz以上に現われている孤立したピークが共鳴振動数であるとわかったもので、0.1~5Hzに見られる複数周期の振動数はマランゴニ対流に起因する振動に見える。西野らの実験ではマランゴニ対流に起因する温度振動と表面振動を同時に測定して¹⁵⁾、両者がほぼ同時に振動が始まり振動数も同じだったことからマランゴニ対流が表面振動を発生させていたことがわかる。これは不安定構造に起因する圧力変化が表面を変形させた結果であると考えられる。シリコン融液の場合も同様であると考えられるから、0.1~5Hzの振動数はマランゴニ対流の不安定性に起因するものと思われる。中村らの温度振動の測定では1Hz以上の振動は測定できなかったが^{10,11)}、これは熱電対の応答が遅いためである。本研究では光学的手法を用いることにより熱電対では測定できなかった1Hz以上の振動数が測定できた。また温度振動の測定ではプローブとシリコン融液との反応による振動が考えられたが、非接触で測定することにより融液で発生する振動がマランゴニ対流の不安定性に起因するものであることが明らかになった。

4.5.2 マランゴニ対流の3次元構造

図4-9で示したようにRDとAXは時間差0で同位相になったのに対し、RDとAZは0.2秒の時間差で同位相になっている。このことを考察するために、表

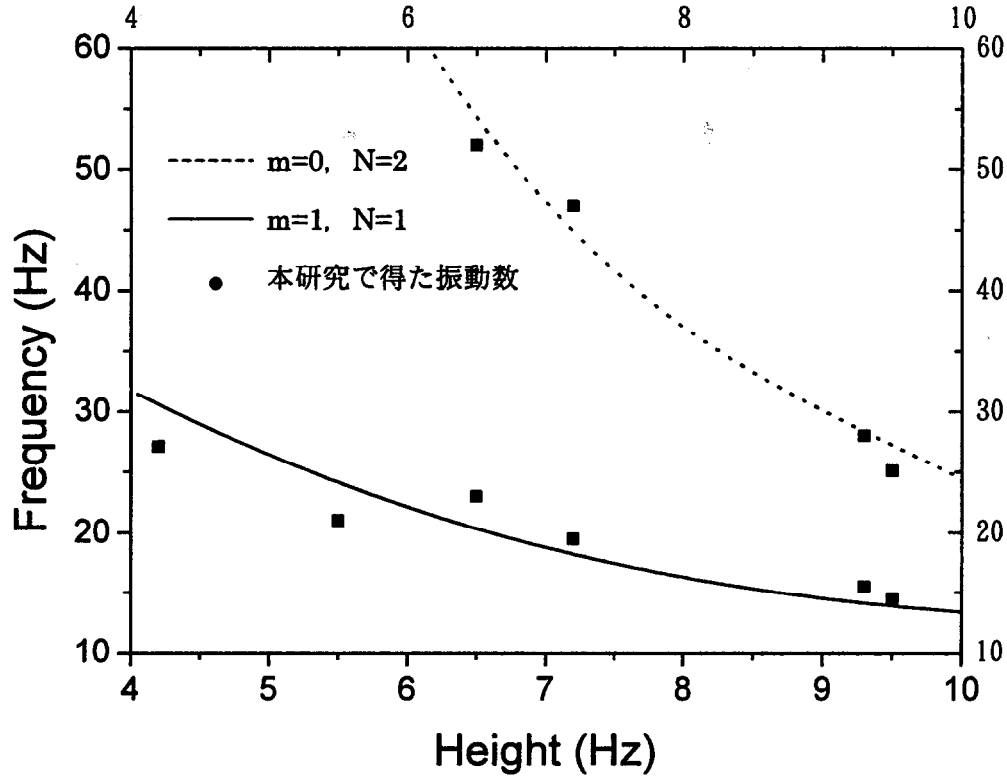


図 4-10 Sanz らの求めた共鳴振動数の理論値と我々が実験で得た振動数の比較.

面振動の 3 次元構造を考える. ここで軸方向及び周方向の表面振動は定在波か進行波のどちらかであると仮定する. 表面振動の径方向変位を定在波の場合 r_s , 進行波の場合を r_t とすると, これらは以下のように表される.

$$r_s(x, t) = A \sin \omega t \sin kx, \quad (4-9)$$

$$r_t(x, t) = A \sin(\omega t - kx). \quad (4-10)$$

ここで x は軸方向振動の場合鉛直方向座標 z , 周方向振動の場合周方向座標 θ を表す. また A は振幅, ω は周波数, k は波数を表す. 軸方向勾配 $\partial r_s / \partial x$, あるいは周方向勾配 $\partial r_t / \partial \theta$ は(4-9)あるいは(4-10)の x 方向の微分で表される. つまり,

$$\partial r_s / \partial x = kA \sin \omega t \cos kx, \quad (4-11)$$

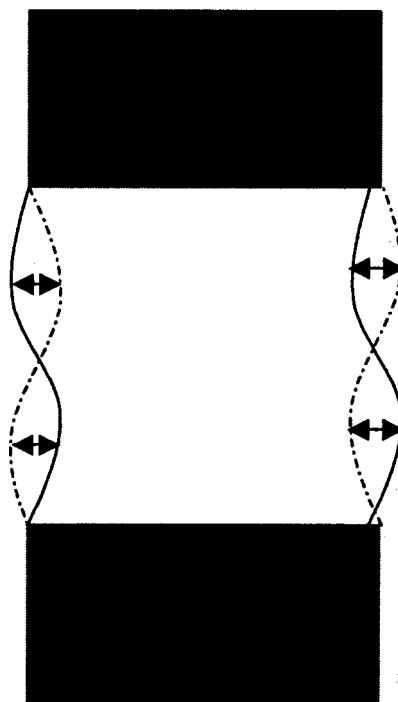
$$\partial r_t / \partial x = kA \cos(\omega t - kx). \quad (4-12)$$

(4-9)と(4-11)は同位相の振動, (4-10)と(4-12)は位相が $\pi/2$ だけ位相がずれていることがわかる. このことから, 表面振動が定在波の場合, RDとAZあるいはAXは同位相で振動するが, 表面振動が進行波の場合, RDとAZあるいはAXは位相が $\pi/2$ ずれて, つまり振動周期の1/4ずれて振動するということがわかる. 図4-9で示した結果から表面振動は軸方向には定在波で周方向には進行波で振動していたと推測できる. このような表面振動は融液内部のマランゴニ対流に起因するものである. 従ってマランゴニ対流についても軸方向には定在波で周方向には進行波であると考えられる. この様子を図4-11に示す. 数値シミュレーションではシリコン融液のような低プラントル数流体の場合, 周方向の振動は定在波, 進行波のどちらでもないと報告されている^{7,8)}. しかし本研究の実験では周方向には進行波が支配的であるという結果になった. ただこの実験では1つの短い時間のデータなので, 詳細な議論はまだ行えない. 周方向の不安定構造については6章で詳細に議論する.

4.6 まとめ

シリコン融液液柱において表面振動を位相シフト干渉法を用いて測定した. 位相シフト法によって得られた位相分布図は径方向変位, 周方向勾配, そして軸方向勾配の3種類の方法から解析した. 3章では8.5Hzに孤立した振動ピークが現われたが, カメラの測定周期が30Hzだったため aliasing 効果により15Hz以上の振動数正確な測定ができなかったため, 孤立したピークが共鳴振動によるものであるか解明できなかった. 本章では高速度カメラを導入することによりさらに高い周波数の検出を可能にし, 孤立したピークの原因解明を試みた. 孤立して現われるピークと, 理論的に計算された共鳴振動数とを比較すると, 孤立したピークは理論的値とよく一致するので, 孤立したピークが共鳴振動によるものであることが証明できた. 共鳴振動の発生原因は実験的には確認していないが, 共鳴振動数に相当する外部振動が非常に弱いので上下カーボン軸と融液との濡れによる反応という可能性が高い. このように共鳴振動数が明らかになったので, 0.1~5Hzの範囲には測定された複数周期の振動は, マランゴニ対流に起因する振動であることが明らかになった. 熱電対やトレーサー粒

(a)



(b)

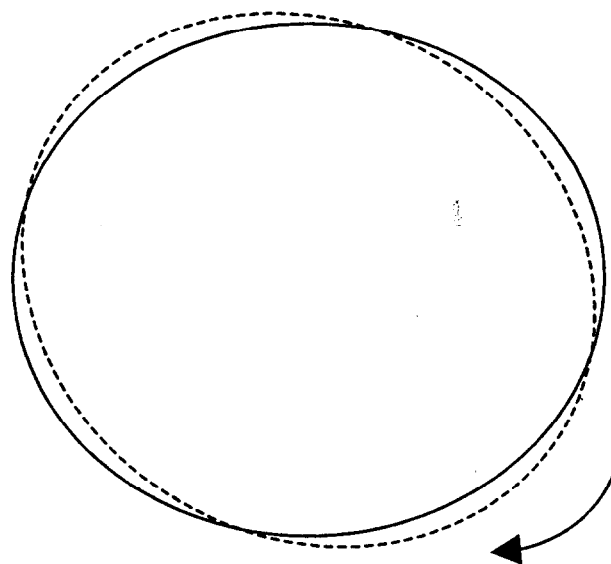


図4-11 (a) 横から見た液柱の表面振動の様子. 軸方向には定在波で振動している.
(b) 上から見た液柱の断面図. 周方向には進行波で振動している.

子による測定では、プローブと融液との反応によって発生する振動が考えられたが、非接触測定法を用いることにより複数周期の振動は、マランゴニ対流の不安定性に起因するものであることが明らかになった。5章、7章ではマランゴニ対流の不安定性と雰囲気酸素分圧との関連、そして結晶成長への影響について議論する。

また位相分布図から表面振動の3次元構造についても考察し、軸方向には定在波、周方向には進行波であることがわかった。表面振動は融液内部の圧力変化に起因するものであるから、このことは融液内部のマランゴニ対流が表面振動と同様の3次元構造の振動流であることを示している。マランゴニ対流の3次元構造については第6章でも議論する。

参考文献

- 1) M. Cheng and S. Kou, J. Crystal Growth 218 (2000) 132.
- 2) J. H. Han, Z. W. Sun, L. R. Dai, J. C. Xie and W. R. Hu, J. Crystal Growth 169 (1996) 129.
- 3) A. Sanz, J. Fluid Mech. 156 (1985) 101.
- 4) A. Sanz and J. L. Diez, J. Fluid Mech. 205 (1989) 503.
- 5) A. Gañán and A. Barrero, Microgravity Sci. Technol. 3 (1990) 70.
- 6) J. Tsamopoulos, T. Y. Chen and A. Borkar, J. Fluid Mech. 235 (1992) 579.
- 7) D. J. Molloy, J. Tsamopoulos, T. Y. Chen and N. Ashgriz, J. Fluid Mech. 255 (1993) 411.
- 8) N. Imaishi, S. Yasuhiro, Y. Akiyama and S. Yoda, J. Crystal Growth 230 (2001) 164.
- 9) J. Leyboldt, H. C. Kuhlmann and H. J. Rath, J. Fluid Mech. 414 (2000) 285.
- 10) S. Nakamura, T. Hibiya, K. Kakimoto, N. Imaishi, S. Nishizawa, A. Hirata, K. Mukai, S. Yoda and T. S. Morita: J. Cryst. Growth 186 (1998) 85.
- 11) S. Nakamura, T. Hibiya, N. Imaishi, S. Yoda, T. Nakamura and M. Koyama, Microgravity Sci. Tech. 12 (1999) 56.
- 12) H. F. Bauer, Acta Astron. 9 (1982) 547.
- 13) Y. Okano, A. Hatano and A. Hirata, J. Chem. Eng. Jpn. 22 (1989) 385.
- 14) N. Imaishi, S. Yasuhiro, T. Sato and S. Yoda: Proc. SPIE 3792 (1999) 344.
- 15) K. Nishino, T. Kitagawa and S. Yoda, Annu. Rep. Project Research on Marangoni Convection of NASADA (1999).

第5章 シリコン融液液柱における固液界面振動の観察

5.1 はじめに

第3章, 4章では融液表面振動を測定することによってマランゴニ対流の挙動を調べた。しかしこれは融液表面での挙動であって、マランゴニ対流が結晶成長に及ぼす影響についてはよくわかっていない。結晶成長では固液界面での熱・物質輸送が重要な役割を果たすので、固液界面近傍でのマランゴニ対流の不安定性の挙動を調べるのが重要である。

シリコン固液界面で成長した結晶の不純物濃度に影響を与えるのは、成長率振動と境界層厚さの振動であると考えられている。これは BPS モデルによる有効偏析係数（式 (1-2)）において成長速度 V と境界層厚さ δ が関わっていることからわかる。つまり V や δ が変化することにより有効偏析係数が変化し、不純物の取り込み量が時間変化すると考えられている。成長率振動は Murgai らがパルスの不純物を結晶に導入することで測定した¹⁾。彼らは対流に起因する不純物濃度と成長率の関係を調べ、不純物濃度は成長率振動だけでなく境界層厚さの振動も原因であるだろうとしている。Mühlbauer らはシミュレーション計算により成長率振動及び境界層厚さの振動が不純物濃度変化に与える影響を調べ、成長率振動よりも境界層厚さの振動が不純物濃度変化により深く関わっていることを導いた²⁾。また成長率振動と不純物濃度の関係は Van Run や, Garandet によって理論的に調べられた^{3,4)}。

境界層厚さの振動を直接観察することは困難だが、成長率振動を直接観察することは Schweizer らが行っている⁵⁾。彼らは FZ シリコンにおいて、マランゴニ対流に起因する成長率振動を結晶の外側（雰囲気ガスとの界面）で観察した。この実験によって成長率がマランゴニ対流によって振動することが初めて示された。しかしこの実験では成長率振動と融液内部の温度振動との関連についての議論が不十分だった。温度振動と成長率振動の関係は Carlberg らが理論的に調べた^{6,7)}。彼らは成長率振動と温度振動の振幅の比は周波数に依存することを示した。神田らは CZ 結晶成長において結晶回転数を変化させると、周波数が高くなるほど成長率振動の振幅が大きくなることを発見し、これが Carlberg の理論で

説明できることを示した⁸⁾。また森は界面での温度、圧力、密度など考慮して、固液界面の移動速度を理論的に計算している⁹⁾。

本研究では成長率振動が融液内部の温度振動に起因するものであることを示し、周波数との関係、雰囲気酸素分圧と固液界面振動の振幅の関係を調べることを目的とする。結晶成長率振動は界面そのものが時間的に移動し観察が困難であるため、ここでは結晶を成長させず界面の平均位置を固定した状態で固液界面の位置振動(固液界面振動)を測定する。

5.2 実験装置

5.2.1 固液界面観察方法

図 5-1 に本研究で固液界面振動の観察に用いた装置全体の模式図を示す。ここでは 3 章で用いた表面振動測定装置をそのまま使用した。アルゴンレーザーがなくてもハロゲンランプからの反射光により固液界面は観察できるが、レーザーで照明することによりさらに鮮明に界面を観察することができる。ここでは干渉法を使っていないので、参照面や波長板などは必要ないが、実験に支障もないのでそのまま置いた。シリコン液柱は上側界面はカーボン軸、下側界面は多結晶シリコンで支えた。多結晶シリコンの 1~2mm 下はカーボン軸で支えられている。つまりここでは 3 章で用いた試料の 1~2mm 下側のシリコンを固めた状態になっている。実験を行っている間に融液から蒸発するシリコン酸化物が石英管に付着するのを防ぐのと、上側カーボンとシリコン融液の軸を合わせやすくするために図 5-2 のように上側カーボンをモリブデン支柱で支えて固液界面を観察する実験も行った。

図 5-3 に試料の形状の模式図と、シリコン固液界面の写真を示す。この写真はデジタルイメージで撮影したもので、 240×210 ピクセルの白黒画像である。カメラの測定周期は 60Hz、視野は $0.24 \times 0.21\text{mm}$ 、つまり 1 ピクセルが $1\mu\text{m}$ の大きさに相当する。図 5-3 において明るい部分が融液、暗い部分が固体を表す。このように固体と融液で明るさが異なるのは、融液と固体での濡れ角が存在するのでレーザーの反射方向が異なるためであると考えられる。このことによって固液界面が明瞭に観察できる。固液界面が斜めになっているのはイメージ炉加熱による温度場の非軸対称性により周方向に温度勾配ができるためであ

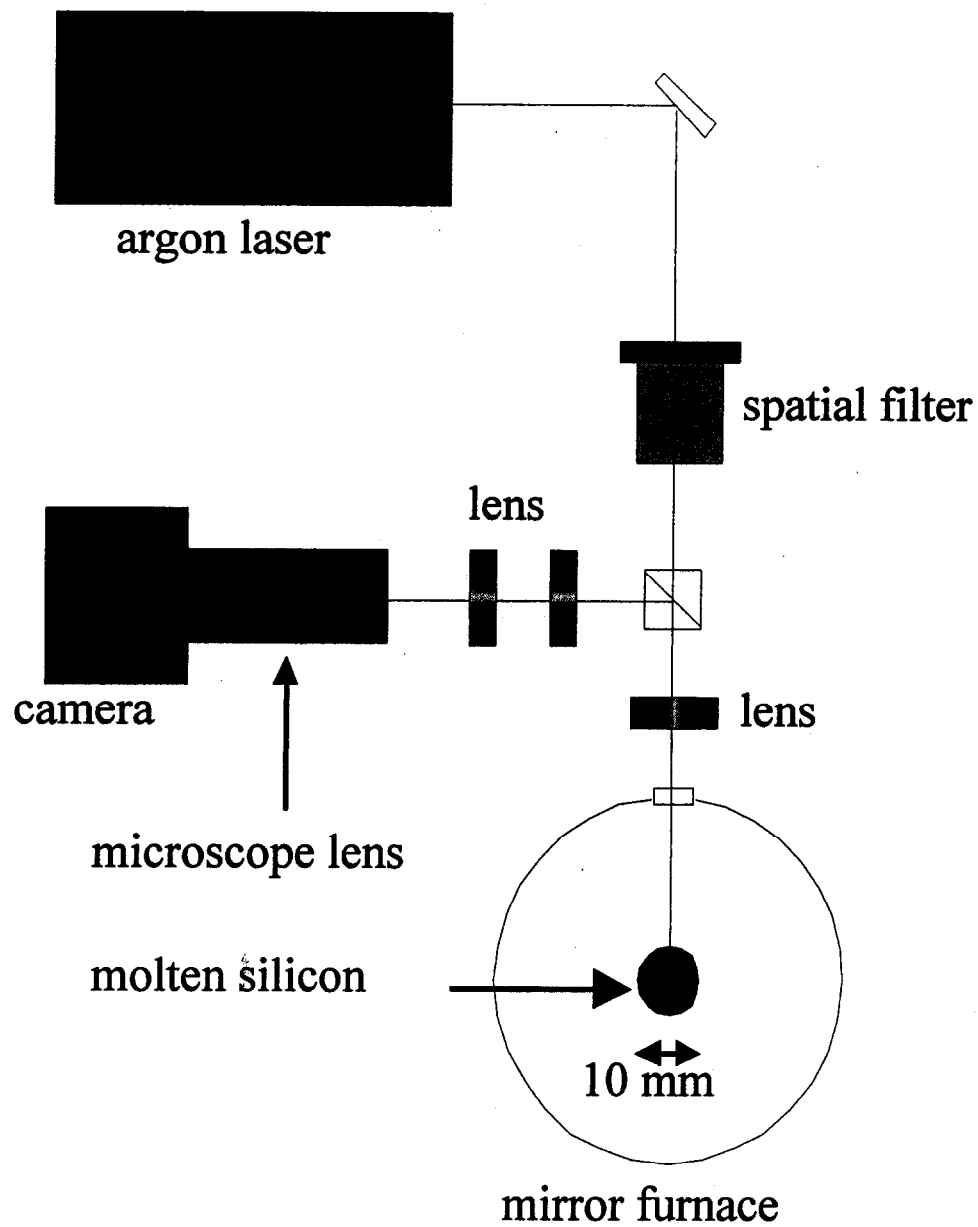


図 5-1 固液界面振動の観察に用いた実験装置の模式図

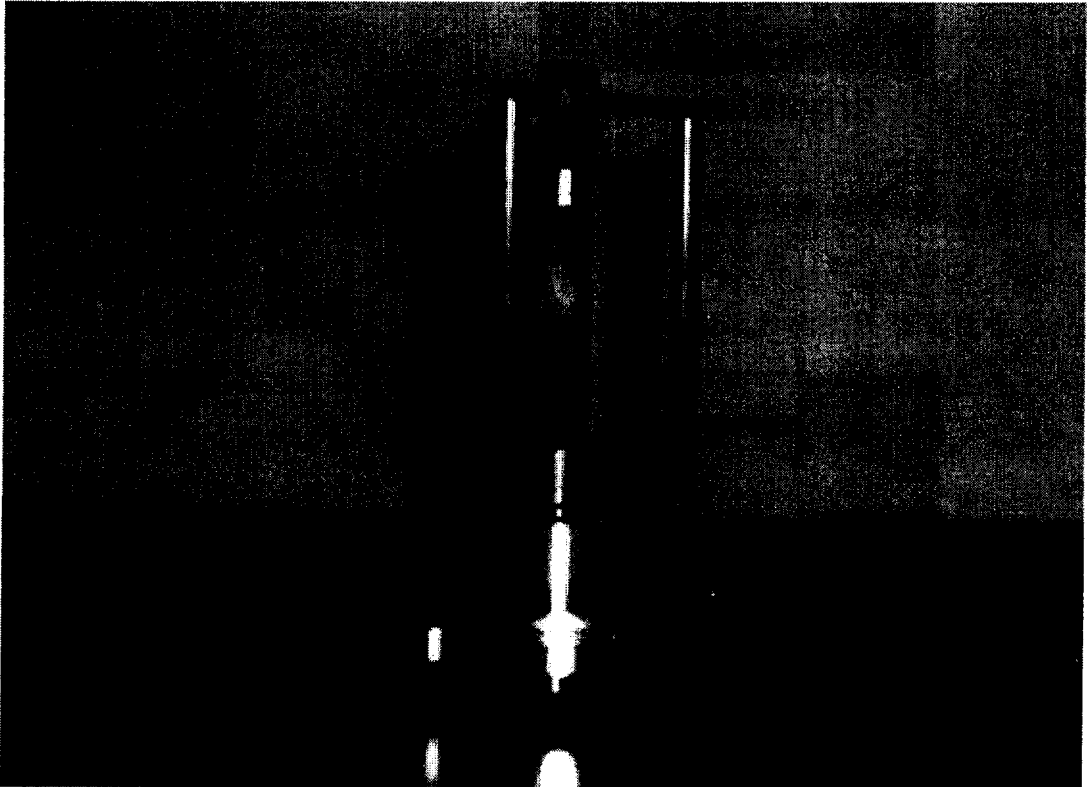


図 5-2 上軸カーボンをモリブデン支柱で支えた場合の試料の形状(実験前).

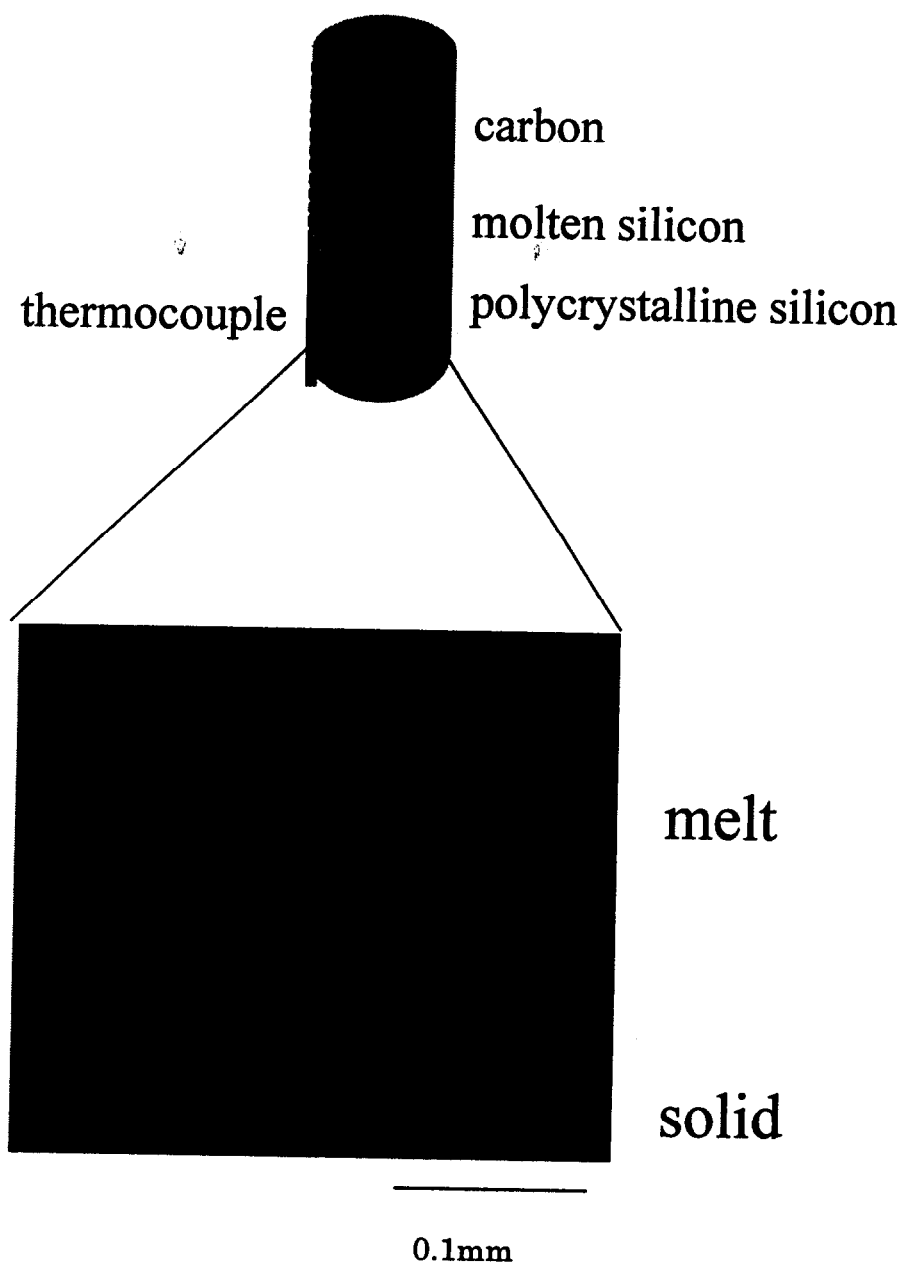


図 5-3 試料形状の模式図とシリコン固液界面の写真.

ると考えられる。固液界面振動の測定は、界面の位置の縦方向（鉛直方向）の位置を測定する事によって行う。この画像の分解能 d は以下の式で与えられる。

$$d = 0.77\lambda/a. \quad (5-1)$$

ここで λ はレーザーの波長（488nm）、 a はレンズの開口度を表す。開口度はレンズの半径をレンズから試料までの距離で割った値で、本研究ではレンズの半径が 13.8mm、レンズから試料までの距離が 115mm なので $a=0.12$ となる。これを(5-1)に代入すると $d=3.1\mu\text{m}$ となる。図 5-4 の写真で画像が多少ぼやけているのはこのような光学的な分解能の限界によるものと思われる。

雰囲気ガスとして 6N アルゴンガスを 4l/min の流量で流した。その後酸素分圧の効果を調べるために 10%酸素を含んだアルゴンガスを混入した。酸素分圧は炉の入り口側で測定し、酸素分圧の値を $1 \times 10^{-7} \sim 2 \times 10^{-4} \text{MPa}$ の範囲で変化させた。酸素分圧は東レ酸素センサーで測定した。この酸素センサーの分解能は $1 \times 10^{-7} \text{MPa}$ で、6N アルゴンガスの酸素分圧は $1 \times 10^{-7} \text{MPa}$ 以下だから 6N アルゴンガスの酸素分圧は分解能以下になり正確な測定できない。ここでは 6N アルゴンガスの酸素分圧を $1 \times 10^{-7} \text{MPa}$ と推測した。

5.2.2 上下界面温度差測定法

融液表面の軸方向温度差を調べるために図 5-4 のようにカーボン軸の中心に熱電対を挿入して温度差を測定した。下軸は熱電対を挿入しやすいようにカーボン軸とした。融液・カーボンの界面と熱電対の先端の距離は約 0.5mm とした。上下の熱電対の先端の距離は 10mm だった。上側カーボンを支えアンブルで支えているとき温度差は 150K、モリブデン支柱で支えているとき 80K だった。モリブデン支柱のとき温度差が低くなっているのは、石英ガラスよりもモリブデンの方が熱伝導率が高いため、モリブデンに熱が逃げたためである。中村らはイメージ炉加熱のシリコン融液液柱において、融液表面の温度差と融液中心部での温度差を測定して、融液表面の温度差は中心部の温度差の約半分であるという結果を導いた¹⁰⁾。彼らの結果を用いて、この実験でも融液表面の温度差（温度勾配）は中心部の半分であるとする、石英アンブルで上側カーボンを支えた場合温度勾配は 7.5K/mm、モリブデン支柱の場合 4K/mm となる。

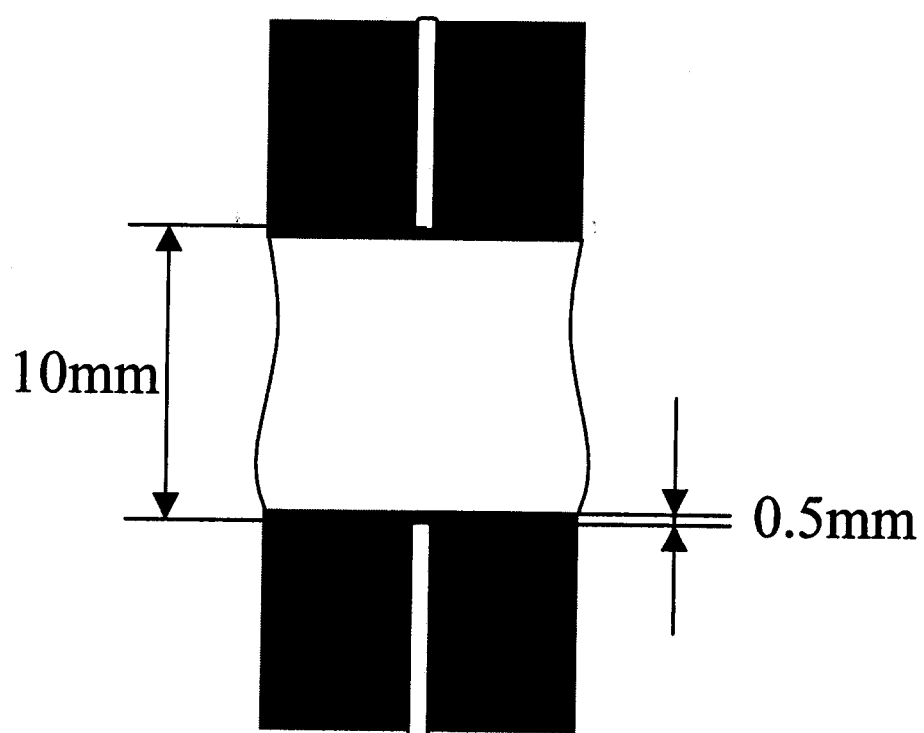


図 5-4 上下界面温度差の測定方法

5.2.3 熱電対

融液内部の温度振動と固液界面振動との関連を調べるために、融液内部に熱電対を挿入して温度振動と固液界面振動を同時測定した。熱電対は Pt-Pt13%Rh, $\phi 0.1\text{mm}$ の型を用いた。熱電対は片方をアルミナパイプで覆って絶縁し、それを外径 1.1mm の石英保護管に入れた。石英保護管とシリコン融液はそのままでは濡れないので、石英保護管の先にカーボンを塗ってシリコン融液に濡れるようにした。石英保護管は固液界面の上約 1mm 、融液表面近傍に位置するように挿入した。熱電対を固液界面の観察位置と同じ場所にすると、固液界面が観察できなくなるので熱電対は固液界面から周方向に θ ずれた位置に挿入した (図 5-4)。 θ は 45° , 90° , 180° と変化させた。

熱電対は石英保護管で覆われているため高い周波数の振動ほど検出しにくくなる。測定する試料の温度が周波数 ω 、振幅 T_0 で振動しているとき熱電対で測定される温度 (石英保護管内の温度) を T とすると以下のような関係が成り立つ。

$$\frac{dT}{dt} = k(T_0 \sin \omega t - T). \quad (5-2)$$

ここで k は石英保護管の材質や形状によって決まる応答定数で、 k が大きいほど応答が速い。 T の振幅を T_1 、位相の遅れを θ として (5-2) に代入すると、

$$\omega T_1 \cos(\omega t + \theta) = k\{T_0 \sin \omega t - T_1 \sin(\omega t + \theta)\} \quad (5-3)$$

これを解くと、

$$\begin{aligned} \cos \theta &= \frac{k}{\sqrt{\omega^2 + k^2}}, \\ \sin \theta &= -\frac{\omega}{\sqrt{\omega^2 + k^2}}, \\ T_1 &= \frac{kT_0}{\sqrt{\omega^2 + k^2}}. \end{aligned} \quad (5-4)$$

となる。ここで k はわかっていないので次のようにして求める。

熱電対を室温から氷水に浸したとき保護管内の温度 T の時間変化は

$$\frac{dT}{dt} = k(T_i - T), \quad (5-5)$$

ここで T_i は氷水の温度 (273K) を表す。この式を解くと、

$$T = T_r + T_s e^{-kt}, \quad (5-6)$$

ここで T_r は室温を表す。実際に石英保護管をつけた熱電対を氷水に浸したときの温度変化を図 4-5(a) に示す。図 4-5(a) の赤線は指数フィット関数でこの関数は $17.1643 \exp(-1.108t)$

となる。従ってこの実験で使う石英保護管の場合 $k=1.108$ となる。式(5-4)を用いて計算した熱電対の応答性と周波数に対する関係を図 5-5(b) に示す。この熱電対では 0.3Hz で応答が半分になる。

応答係数は熱拡散係数からも決定できる。熱拡散率を a 、温度を T 、熱の伝わる方向の座標を x とすると、

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (5-7)$$

石英管の厚さ δ が薄いときは、

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \frac{\Delta T}{\Delta x^2} \quad (5-8)$$

(5-5) と比較して、

$$k = a / \delta^2, \quad (5-9)$$

という関係が導かれる。室温 (300K) の場合石英ガラスの熱拡散率は $9.06 \times 10^{-7} \text{m}^2/\text{s}$ となっている。また石英保護管の厚さを 0.1mm として(5-9)式に代入すると、 $k=0.906 \text{s}^{-1}$ となる。この値が実験で求めた値(1.108)に近いことから、ここで求めた応答係数 k の値の信頼性が得られる。

熱拡散係数は温度によって異なるのでその影響を考慮する必要がある。熱拡散係数は熱伝導率を比熱と密度で割ったものであり、1600Kでの熱伝導率と比熱はそれぞれ $8.00 \text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 、 $1.249 \times 10^3 \text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ となっている^{11,12)}。また密度は $2200 \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ で温度に依存しない。従って熱拡散率は $2.91 \times 10^{-6} \text{m}^2/\text{s}$ となる。室温での熱拡散率と比較して、本研究の実験で用いた熱電対の応答係数は、

$$\begin{aligned} k &= 2.91 \times 10^{-6} \times 1.108 / 9.06 \times 10^{-7} \\ &= 3.559, \end{aligned}$$

となる。この値を用いて図 5-5(b) を修正すると図 5-6(a) のようになる。このように温度による影響を考慮すると応答率が半分になるのは約 1Hz となり、室温の

場合と大きく異なることがわかる。また式(5-4)を用いて位相のずれ θ の周波数分布を図 5-6(b)に示す。

5.3 固液界面振動と温度振動の関係

融液内部の温度振動と固液界面振動との同時測定結果を図 5-7(a)に示す。熱電対は固液界面の観察位置から周方向に 45° 離れた位置 ($\theta=45^\circ$) に挿入した。液柱の高さは 9mm。モリブデン支柱を用いたので上下界面の温度差は 68K と推測できる。温度振動は固液界面振動に比べて応答が速いので両者を見比べやすくするために、温度振動の 0.2Hz 以上の周波数の振動はローパスフィルターでカットした。図 5-7(a)の相関を図 5-7(b)に示す。-1.3s に強い正の相関が現われているのがわかり、このことから固液界面振動が融液内部の温度振動に起因するのがわかる。1.3s の時間のずれは凝固（融解）の潜熱に必要とされる時間を表していると考えられる。図 5-7(a)では固液界面振動と温度振動が完全に一致せず、逆位相になっているところもある。これは熱電対の挿入位置が固液界面の観察位置から離れているために、温度場の非軸対称性によってこのようなずれが生じるものと考えられる。このような温度場の非軸対称性は過去の温度振動測定やシミュレーション計算によっても報告されている¹³⁻¹⁷⁾。

温度場の非軸対称性を検証するために熱電対の挿入位置 (θ) を変化させて、固液界面振動と温度振動の相関と θ との関係を調べた。図 5-8 に $\theta=180^\circ$ 、図 5-9 に $\theta=90^\circ$ のときのデータと相関関数を示す。 $\theta=90^\circ$ のときは時間の遅れが 0s 付近で負の相関になっているのに対して、 $\theta=180^\circ$ のときは熱電対が観察位置の逆側であるにも関わらず、0s 付近で正の相関になっている。図 5-8、5-9 の実験では共に液柱の高さは 7mm、上下界面の温度差は 53K となっている。

このような相関は融液内部での 2 回軸対称の温度場によって説明できる（図 5-10）。固液界面振動が温度振動に起因するとわかったので、2 回軸対称の温度場によって固液界面振動にも 2 回軸対称性があると考えられる。周方向の軸対称性を波数で表し、2 回軸対称性を $m=2$ とする。図 5-10 からわかるように、 $m=2$ モードの振動は周方向に 90° 離れた 2 点では逆位相の振動が、 180° 離れた 2 点では同位相の振動が現われる。周方向の振動モードは温度振動の測定やシミュレーション計算によって調べられていて、アスペクト比の変化に伴って

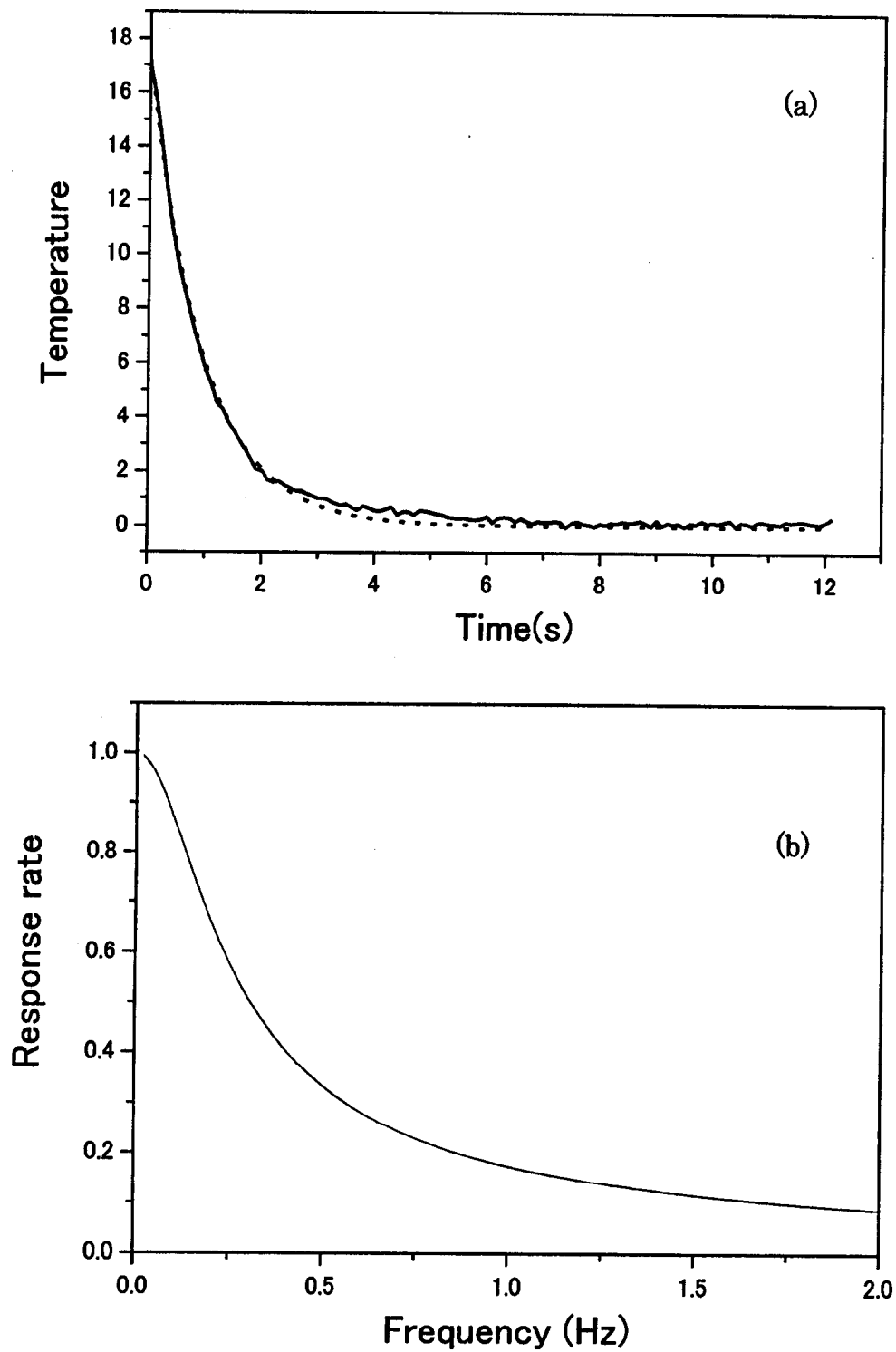


図 5-5 (a) 石英保護管で覆った熱電対を氷水に浸したときの温度変化. 点線はそれに対する指数関数のフィット関数. (b) 石英保護管で覆った熱電対の応答性と周波数の関係.

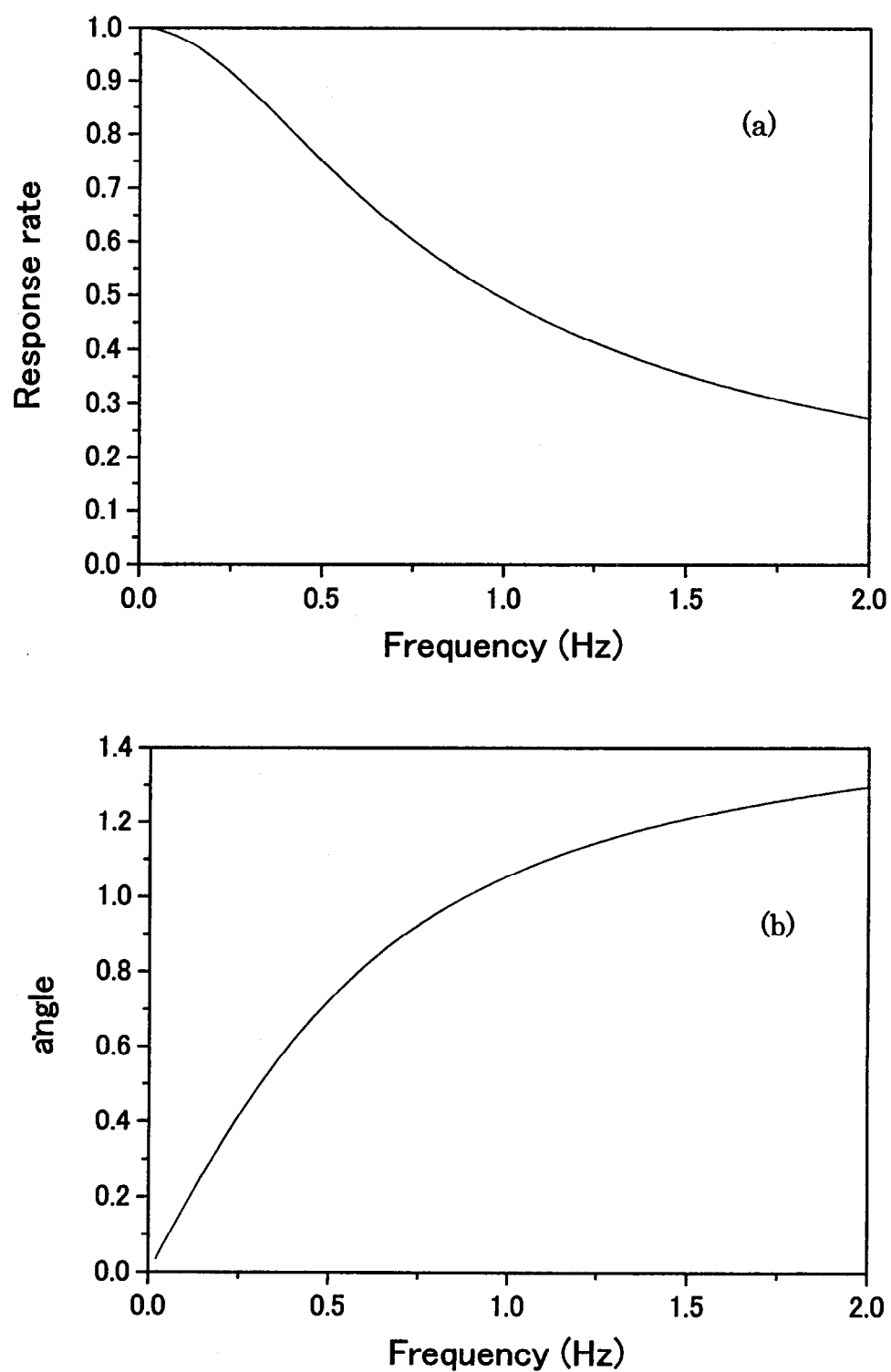


図 5-6 (a) 石英保護管で覆った熱電対の応答率と周波数の関係. シリコンの融点近傍での熱拡散率を考慮して図 4-5(a)を修正した. (b) (a)と同様に位相のずれと周波数の関係.

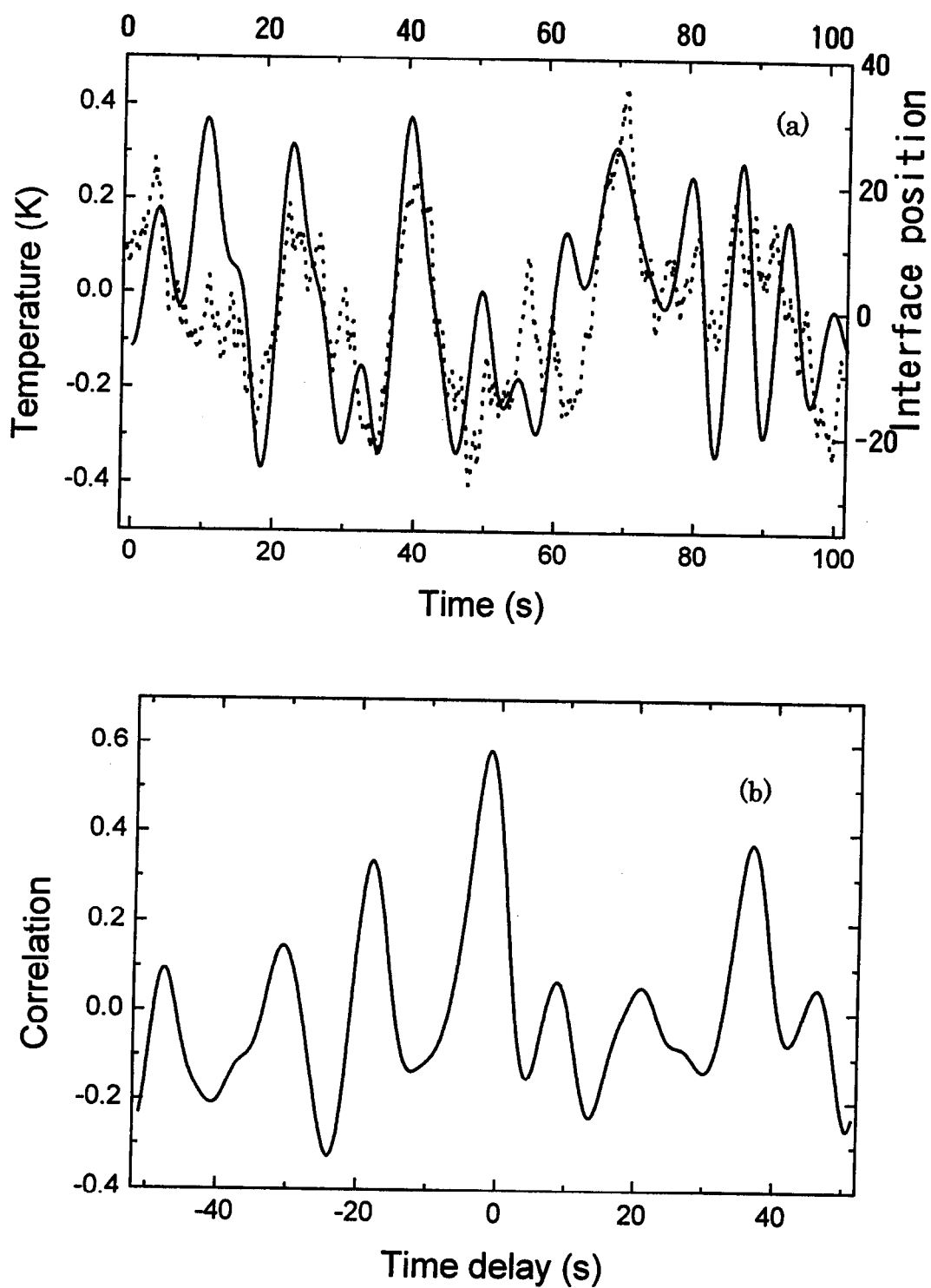


図 5-7 (a) 固液界面振動(点線)と温度振動(実線)の同時測定結果. 温度振動は 0.2Hz 以上の周波数をローパスフィルターでカットした. (b) (a)の相関関数. -1.3s に強い正の相関がある.

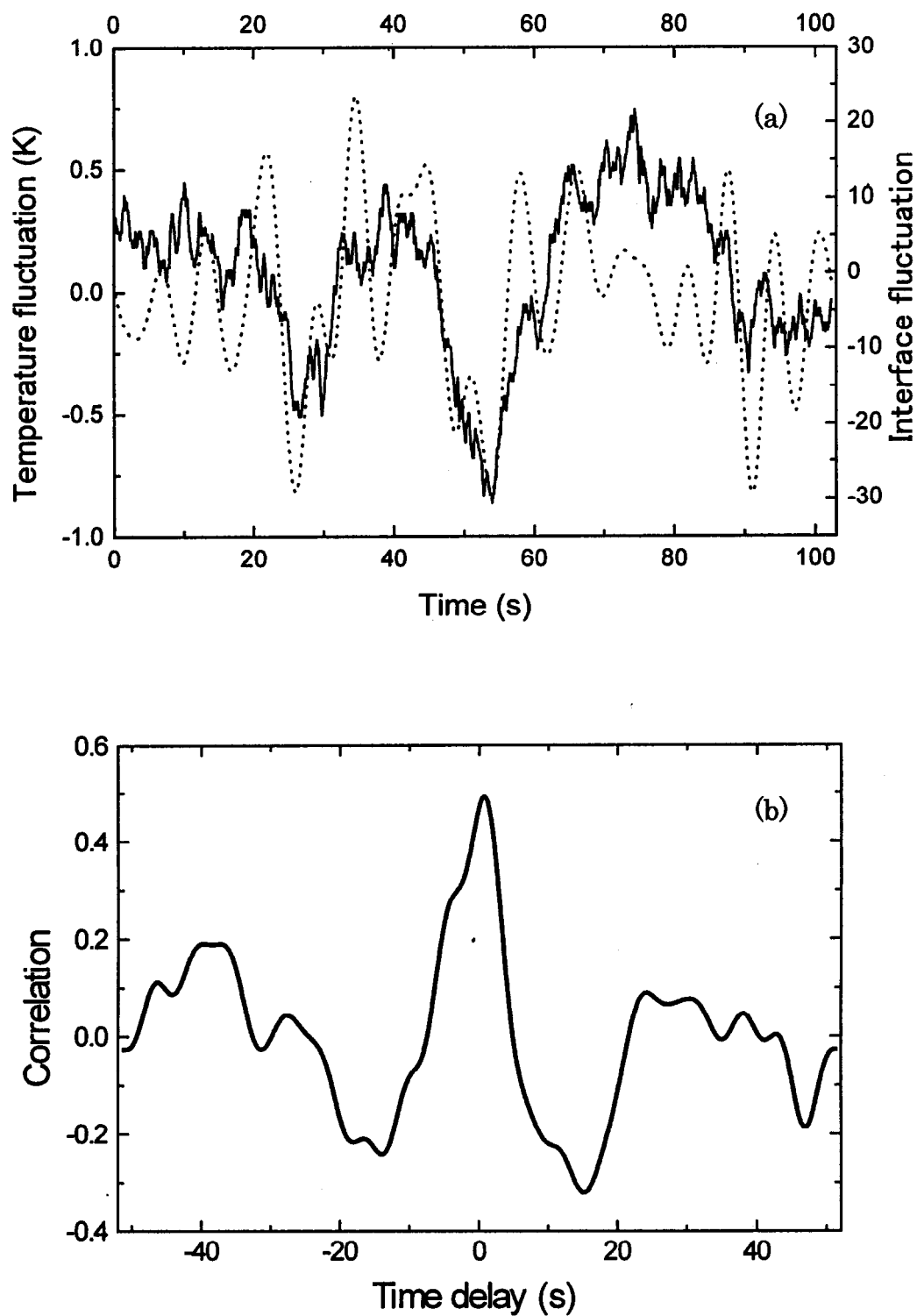


図 5-8 熱電対の挿入位置が固液界面観察位置から 180° 離れているときの温度振動と固液界面振動の同時測定結果(a)とその相互相関関数(b).

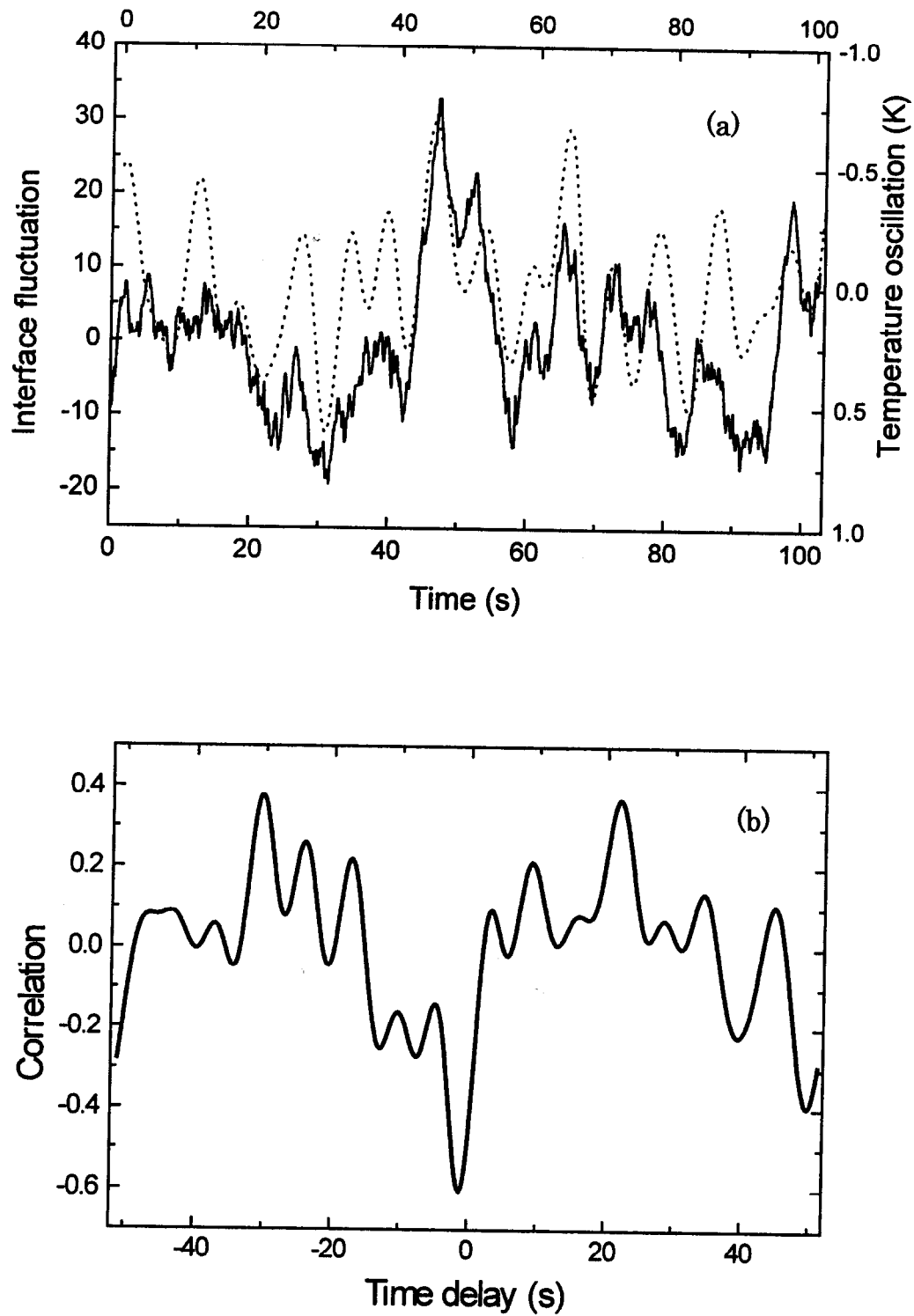


図5-9 熱電対の挿入位置が固液界面観察位置から 90° 離れているときの温度振動（実線）と固液界面振動（点線）の同時測定結果(a)とその相互相関関数(b).

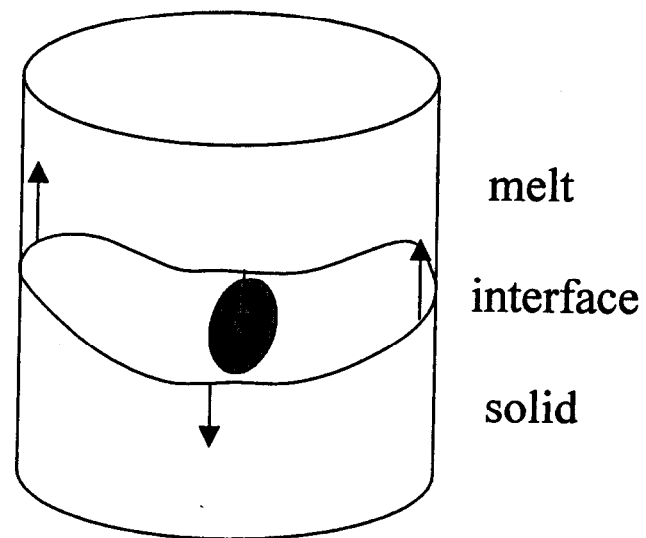


図 5-10 2 回軸対称の温度場とそれによって引き起こされる固液界面振動の概念図.
灰色の部分は固液界面近傍での低温部を表す.

波数モード m も変化することがわかっている。今石らのシミュレーション計算ではアスペクト比が1～1.5の範囲のときは $m=1$ モードと $m=2$ モードが共存していると報告している¹⁶⁾。実験結果からは $m=2$ モードが支配的であると考えられるが、 $\theta=90^\circ$ の逆位相、 $\theta=180^\circ$ の同位相の相関はそれほど強くないので、これは $m=1$ モードに起因するものであると考えられる。

このように固液界面近傍の温度振動に非軸対称性があることがわかった。このことから図5-7(a)で見られた、固液界面振動と温度振動のずれは、固液界面近傍の温度場の非軸対称性に起因するものと考えられる。

5.4 固液界面振動と温度振動の周波数の関係

図5-11に温度振動と固液界面振動の周波数分布を示す。この図からマランゴニ対流の振動数はここでは複数周期となっていることがわかる。これはこの実験でのマランゴニ数が大きく臨界マランゴニ数を超えているためであると考えられる。

固液界面振動の振幅は温度振動の振幅に比べて高い周波数で小さくなっていることがわかる。この原因として凝固（融解）の潜熱の影響が考えられるが、Caralberg は成長率振動と温度振動の関係を潜熱を考慮して理論的に調べた⁷⁾。彼の理論計算は以下のようにになっている。

結晶の成長速度 R は以下のような式で与えられることが知られている。

$$RL\rho = k_s \frac{\partial T_s}{\partial x} - k_L \frac{\partial T_L}{\partial x}. \quad (5-10)$$

ここで L は潜熱、 ρ は密度、 k_s 、 k_L はそれぞれ固体及び融液の熱伝導率、 T_s 、 T_L はそれぞれ固体及び融液での温度、 x は成長方向の座標を表し、 $x=0$ の位置に固液界面があるとする。融液内部の温度振動が周期的であると仮定すると、

$$T_L(x,t) = T_m + G_L x + A_L(x) \sin \left[2\pi \left(\frac{x}{l_L} + ft \right) \right], \quad (5-11)$$

$$T_s(x,t) = T_m + G_s x + A_s(x) \sin \left[2\pi \left(\frac{x}{l_s} + ft \right) \right], \quad (5-12)$$

と表される。ここで T_m は融点温度、 G_L 、 G_s はそれぞれ融液及び固体での平均温度勾配、 $A_L(x)$ 、 $A_s(x)$ は温度振動の振幅、 l_L 、 l_s はそれぞれ液体及び固体で

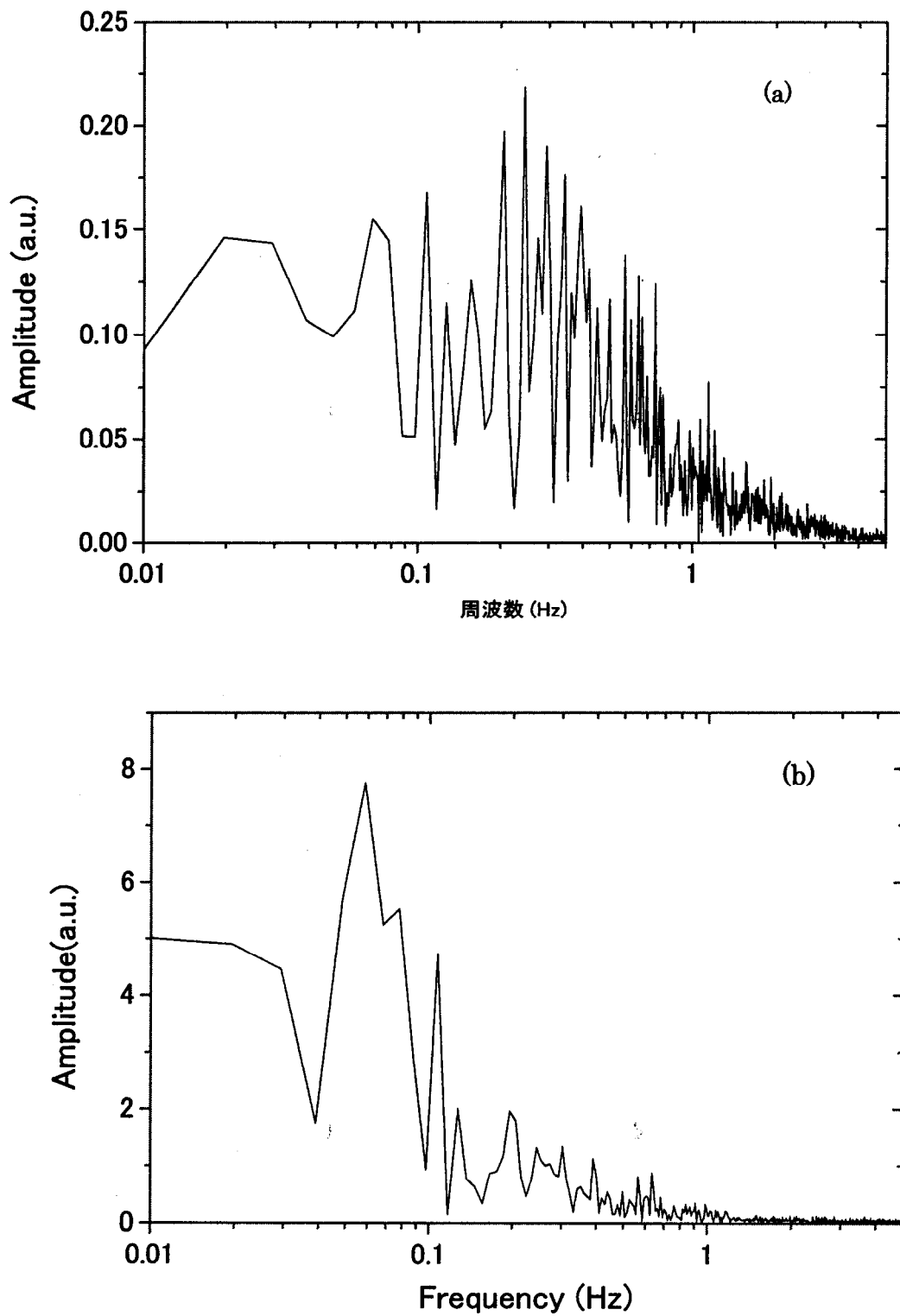


図 5-11 固液界面振動(a)と温度振動(b)の周波数分布.

の振動の波数, f は周波数を表す. 黒田らの実験結果に基づき¹⁸⁾, 温度振動の振幅は境界層から下では固液界面に向かって指数関数的に減少していると仮定すると,

$$A_L(x) = A \exp\left(-\frac{(x-s)^2 f}{4\alpha_L}\right), \quad (5-13)$$

$$A_S(x) = A \exp\left(-\frac{fs^2}{4\alpha_L}\right) \exp\left(-\frac{fx^2}{4\alpha_S}\right), \quad (5-14)$$

ここで s は境界層厚さ, A は境界層の外側での温度振動の振幅を表す. 波数と周波数の間には液体及び固体での熱伝導率 α_L , α_S を用いて以下のような関係がある.

$$\begin{aligned} l_L^2 &= 2\alpha_L / f, \\ l_S^2 &= 2\alpha_S / f \end{aligned} \quad (5-15)$$

(5-11)~(5-14)を式(5-10)に代入すると

$$RL\rho = k_S G_S - k_L G_L + A \exp\left(-\frac{fs^2}{4\alpha_L}\right) \left[\pi \sqrt{2f} \left(\frac{k_S}{\sqrt{\alpha_S}} - \frac{k_L}{\sqrt{\alpha_L}} \right) \cos 2\pi ft - \frac{k_L s f}{2\alpha_L} \sin 2\pi ft \right] \quad (5-16)$$

という関係を得る. ここで, G_S , G_L は固体及び融液での温度勾配, A は融液内部での温度振動の振幅, f はその振動数, α_S , α_L は固体及び融液での熱拡散率, そして s は境界層の厚さを表す. k_S , k_L , G_S , G_L は定数なので, 成長率振動の振幅 R_A は,

$$R_A = \frac{A}{L\rho} \exp\left(-\frac{s^2 f}{4\alpha_L}\right) \sqrt{2\pi^2 f \left(\frac{k_S}{\sqrt{\alpha_S}} - \frac{k_L}{\sqrt{\alpha_L}} \right)^2 + \frac{k_L^2 f^2 s^2}{4\alpha_L^2}}, \quad (5-17)$$

という関係が得られる. 成長率は固液界面位置の時間微分となるので, 固液界面振動の振幅 I は R_A を $2\pi f$ で割った値になる. シリコンの場合, $L=1804\text{J/g}$, $\rho=2.52\text{g/cm}^3$, $\alpha_S=0.091\text{cm}^2/\text{s}$, $\alpha_L=0.214\text{cm}^2/\text{s}$, $k_S=0.22\text{W/cm}\cdot\text{K}$, $k_L=0.56\text{W/cm}\cdot\text{K}$, そして $s=1\text{mm}$ とすると,

$$I = 3.5 \times 10^{-5} \frac{A}{f} \exp(-1.17 \times 10^{-2} f) \sqrt{4.58 f + 1.71 \times 10^{-2} f^2}. \quad (5-18)$$

このように温度振動と固液界面振動の振幅は周波数 f に依存することがわかる。図 5-12(a) に式(5-18)を用いて温度振動 1K に対する固液界面振動の振幅 (μm) を周波数に対して表した。両対数グラフで傾きが一定になっているのは、式(5-18)で $f^{0.5}$ の項が強く効いているためである。また式(5-18)を用いて温度振動の周波数分布から固液界面振動の周波数分布を求め、それを実際の固液界面振動の周波数分布と比較した結果を図 5-12(b) に示した。ここで温度振動の周波数分布は熱電対保護管の影響を考慮して(5-4)式を用いて修正した。このグラフから固液界面振動の振幅は温度振動から予想される振幅よりも約一桁大きくなっていることがわかる。このようにずれが生じた理由は、Carlberg の計算では境界層では温度振動が生じていないとしていて、バルクから熱伝導のみで伝わる温度振動を考慮していたが、実際には境界層にも温度振動が生じているためではないかと考えられる。

5.5 固液界面振動に及ぼす酸素分圧の効果

マランゴニ対流の流速や温度振動のモードが酸素分圧の増加に伴い減少する事が筋らによって報告されている^{19,20)}。このことから酸素分圧の増加に伴いマランゴニ対流に起因する温度振動も減少すると考えられる。5.3 で固液界面振動が温度振動に起因することがわかったので、酸素分圧の増加に伴い固液界面振動の強さが減少すると考えられる。ここでは雰囲気酸素分圧が固液振動に及ぼす影響に付いて考察する。

表 5-1 に異なる酸素分圧、液柱形状、上下界面温度差での固液界面振動の振幅 (peak to peak) を示した。これらの実験では熱電対は融液に挿入していない。そのため石英保護管から溶け込む酸素は考えなくて良い。表 5-1 から、酸素分圧の増加に伴い固液界面振動の振幅が減少している事がわかる。また固液界面振動の振幅は液柱高さの減少、上下界面の温度差の減少に伴い減少している。これはマランゴニ数の減少に伴い固液界面振動の振幅が減少した事を示している。そのことを示すために固液界面振動の振幅をマランゴニ数で整理する必要がある。表 5-1 には図 2-6(b)を用いて、測定された雰囲気酸素分圧に対応する表面張力の温度係数を示した。液柱高さ、上下界面温度差、表面張力の温度係数を式(1-10)に代入すると、固液界面振動の振幅はマランゴニ数という 1 つのパラ

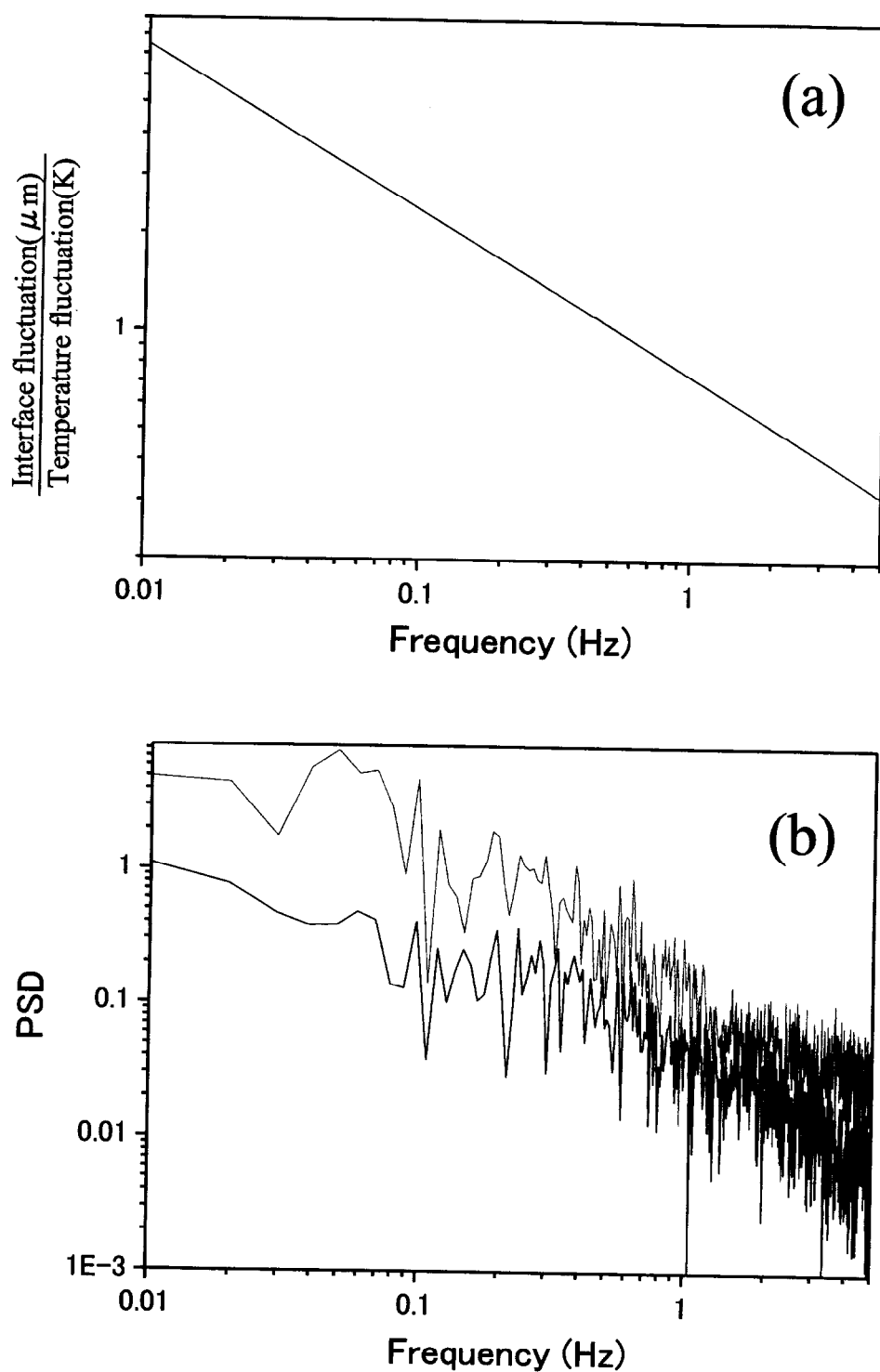


図5-12 (a) 温度振動1Kに対する固液界面振動(μm)と周波数の関係. (b) 温度振動から予想される固液界面振動の周波数分布(黒)と、実際の固液界面振動の周波数分布(赤).

表 5-1 固液界面振動の振幅の変化

	液柱高さ (mm)	温度差 (K)	入り口側の 酸素分圧(MPa)	表面張力の温度係数 (mN/m-K)	固液界面振動 の振幅 (μm)
①	9	68	2×10^{-8}	-0.88	95
②	9	68	2×10^{-5}	-0.48	80
③	9	68	8.6×10^{-5}	-0.38	30
④	9	68	1.39×10^{-4}	-0.35	22
⑤	7	53	2×10^{-8}	-0.88	45
⑥	7	53	2×10^{-8}	-0.88	50
⑦	7	30	2×10^{-8}	-0.88	15

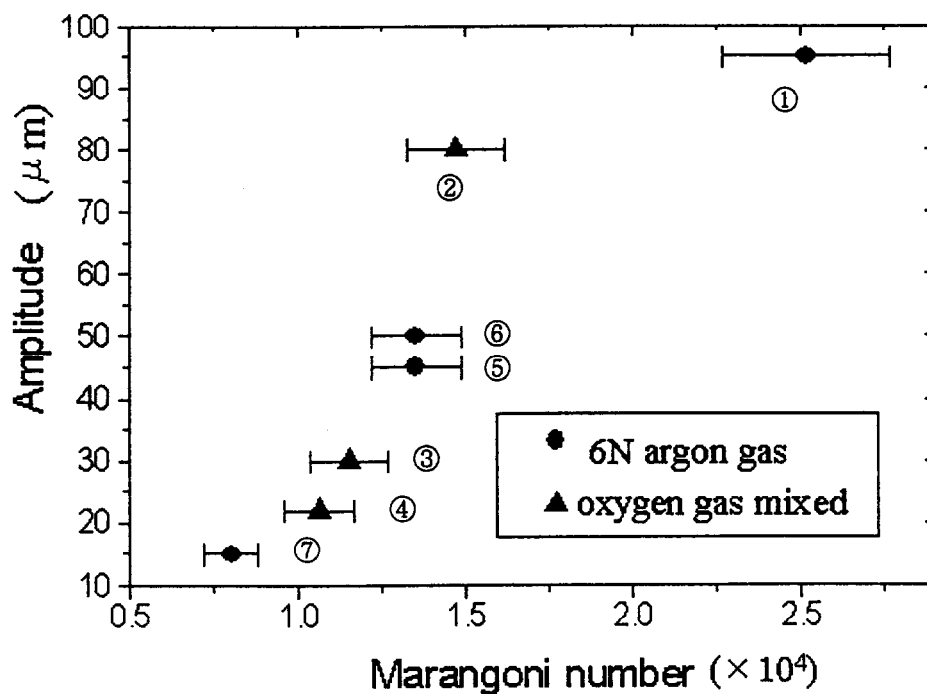


図 5-13 固液界面振動とマランゴニ数の関係.

メーターで整理でき、図 5-13 のように表される。

ここで、イメージ炉加熱による温度場の非対称性により液柱高さが周位置によって異なるので、液柱は高い所と低い所で約 1mm の差があるためその誤差の影響も考慮した。図 5-13 からマランゴニ数の減少に伴い固液界面振動の振幅が減少することがわかる。同様の関係が中村らの温度振動の測定でも報告されている¹⁰⁾。彼らの実験では液柱高さや上下界面の温度差を変化させることによってマランゴニ数を減少させ、それとともに温度振動の振幅が減少することを示した。固液界面振動が温度振動に起因する事を示したので、マランゴニ数の減少に伴って固液界面振動の振幅が減少することが推測できる。中村らの実験では液柱高さと上下界面温度差を変えていたが、本研究では酸素分圧も変化させていたことを強調したい。このことは酸素分圧がマランゴニ数を変化させる要因となりうることを表している。また酸素分圧の増加によって固液界面振動の振幅を減少させることができたので、結晶成長においても成長率振動の大きさが酸素分圧の増加に伴い減少する事が予想される。従って、酸素分圧を変化させる事で成長した結晶の不純物濃度を制御することが可能であると考えられる。結晶成長と酸素分圧の関係については第 7 章で議論する。

また入り口側の雰囲気酸素分圧が 1×10^{-4} MPa 付近を超えると固液界面近傍に酸化物と推定されるものが付着する様子が観察された。Ratto らの計算と向井らの実験結果を使うと、融点付近での飽和酸素分圧は入り口側で測定したとき 9×10^{-5} MPa となる。本研究での観察結果と Ratto ら、向井らの観察結果がこのように一致したことから、Ratto らの理論計算が正しいものであったことがわかる。

5.6 まとめ

シリコン融液・多結晶の界面を外周部から観察して、その位置振動（固液界面振動）を測定した。融液に熱電対を挿入して温度振動と固液界面振動を同時測定し、固液界面振動が融液内部の温度振動に起因することがわかった。温度振動と固液界面振動は完全には一致しなかったが、これは熱電対挿入位置が固液界面観察位置からずれているため、融液内部の温度場非対称性が原因であることを示した。固液界面振動がマランゴニ対流に起因するものであることがわか

ったので、固液界面振動の測定がマランゴニ対流の不安定性を調べる非接触測定として活用できることがわかった。6章では固液界面振動の測定からマランゴニ対流の周方向温度場について議論する。

次に固液界面振動と雰囲気酸素分圧依存性を調べた。酸素分圧の増加に伴い、固液界面振動の振幅は減少する事がわかった。このことは酸素分圧の増加にともないマランゴニ数が減少し融液内部の温度振動が弱くなったためであると考えられる。酸素分圧の増加に伴いマランゴニ振動モードが変化する事は筋らによっても報告されているが、我々は固液界面振動を測定した事により結晶成長と酸素分圧の関係がより明らかになった。第7章では実際に結晶を成長させて、雰囲気酸素分圧と結晶成長との関連をさらに明らかにする。

参考文献

- 1) A. Murgai, H. C. Gatos and A. F. Witt, J. Electrochem. Soc. 123 (1976) 224.
- 2) A. Mühlbauer, A. Muiznieks, G. Raming, H. Riemann and A. Lüdge, J. Crystal Growth 198/199 (1999) 107.
- 3) A. Van Run, J. Crystal Growth 47 (1979) 680.
- 4) J. P. Garandet, J. Crystal Growth 131 (1993) 431.
- 5) M. Schweizer, A. Cröll, P. Dold, Th. Kaiser, M. Lichtensteiger and K. W. Benz, J. Crystal Growth 203 (1999) 500.
- 6) T. Carlberg, J. Crystal Growth 66 (1984) 106.
- 7) T. Carlberg, J. Crystal Growth 85 (1987) 32.
- 8) T. Kanda, M. Hourai, S. Miki, T. Shigematsu, H. Tomokage, T. Miyano, H. Morita and A. Shintani, J. Crystal Growth 166 (1996) 663.
- 9) A. Mori, J. Chemical Physics 110 (1999) 8679.
- 10) S. Nakamura, T. Hibiya, N. Imaishi, S. Yoda, T. Nakamura and M. Koyama, Microgravity Sci. Tech. 12 (1999) 56.
- 11) Y. S. Touloukian, R. W. Powell, C. Y. Ho and P. G. Klemens, Thermophysical Properties of Matter, vol.2 Thermal conductivity, Nonmetallic Solids, Plenum (1970).
- 12) Y. S. Touloukian, E. H. Buyco, Thermophysical Properties of Matter, vol.5 Specific heat, Nonmetallic Solids, Plenum (1970).
- 13) S. Nakamura, T. Hibiya, K. Kakimoto, N. Imaishi, S. Nishizawa, A. Hirata, K. Mukai, S. Yoda and T. S. Morita: J. Cryst. Growth 186 (1998) 85.
- 14) S. Nakamura, T. Hibiya, N. Imaishi, and S. Yoda, Adv. Space. Res. 24 (1999).
- 15) M. Levenstun and G. Amberg, J. Fluid Mech. 297 (1995) 357.
- 16) N. Imaishi, S. Yasuhiro, Y. Akiyama and S. Yoda, J. Crystal Growth 230 (2001) 164.
- 17) J. Leyboldt, H. C. Kuhlmann and H. J. Rath, J. Fluid Mech. 414 (2000)

285.

- 18) E. Kuroda and H. Kozuka, J. Crystal Growth 63 (1983) 276.
- 19) T. Azami, S. Nakamura, T. Hibiya, J. Electrochem. Soc. 148 (2001) 185.
- 20) T. Azami, S. Nakamura, T. Hibiya and K. Mukai, ISIJ Int. 40 (2000) S153.
- 21) K. Mukai, Z. Yuan, K. Nogi, T. Hibiya, ISIJ Int. 40 (2000) 148.
- 22) M. Ratto, E. Ricci, E. Arato, J. Crystal Growth 217 (2000) 233.

第6章 固液界面振動の2方向観察

6.1 はじめに

第5章で固液界面振動を観察し、これが融液内部のマランゴニ対流に起因する温度振動によるものであることを示した。このことから固液界面振動の測定がシリコン固液界面近傍におけるマランゴニ対流の挙動を非接触で調べるための手法となることがわかった。第5章では1方向のみから固液界面を観察したが、本章では2方向から観察しその相関を調べることで固液界面近傍でのマランゴニ対流の3次元構造についても議論できることを示す。本章では固液界面振動を周方向に135度離れた2方向から観察し、マランゴニ対流の3次元構造について調べる。従来の実験でもマランゴニ対流の3次元構造は調べられていたが^{1,2)}、熱電対やトレーサー粒子などのプローブが対流に影響を及ぼす可能性があった。本研究では非接触で2方向観察を行う事によりこのような問題を解決できる。また固液界面での挙動を調べる事により、マランゴニ対流が、成長した結晶の不純物縞や結晶欠陥の分布に及ぼす影響に付いてより密接に関連付けられる。第4章で同じく非接触測定によるマランゴニ対流不安定性の3次元構造について議論した。本章では固液界面振動の結果と合わせてマランゴニ対流の3次元構造についての総合的な考察を行う。

6.2 実験方法

図6-1に本研究で固液界面の2方向観察に用いた実験装置の概略図、図6-2に装置の写真を示す。このイメージ炉には周方向に135度離れた位置に2つの観察窓が取り付けられていたので、それを利用して2方向から固液界面を観察した。石英管は実験中にSiO₂の蒸発で曇るため、観察しやすいように観察方向に2つ直径12mmの穴をあけた。試料の熔融は第5章で述べたのと同様の手法で行った。液柱は5章と同様に上側界面をカーボン軸、下側界面を固体シリコンで支えた。液柱高さはいずれの実験も9mm、直径は10mmとした。この実験では上側カーボン軸を石英管で支えたので、5章で述べたように温度勾配は7.5K/mm、上下界面の温度差は68Kとなる。この値を用いると式(1-7)のマラン

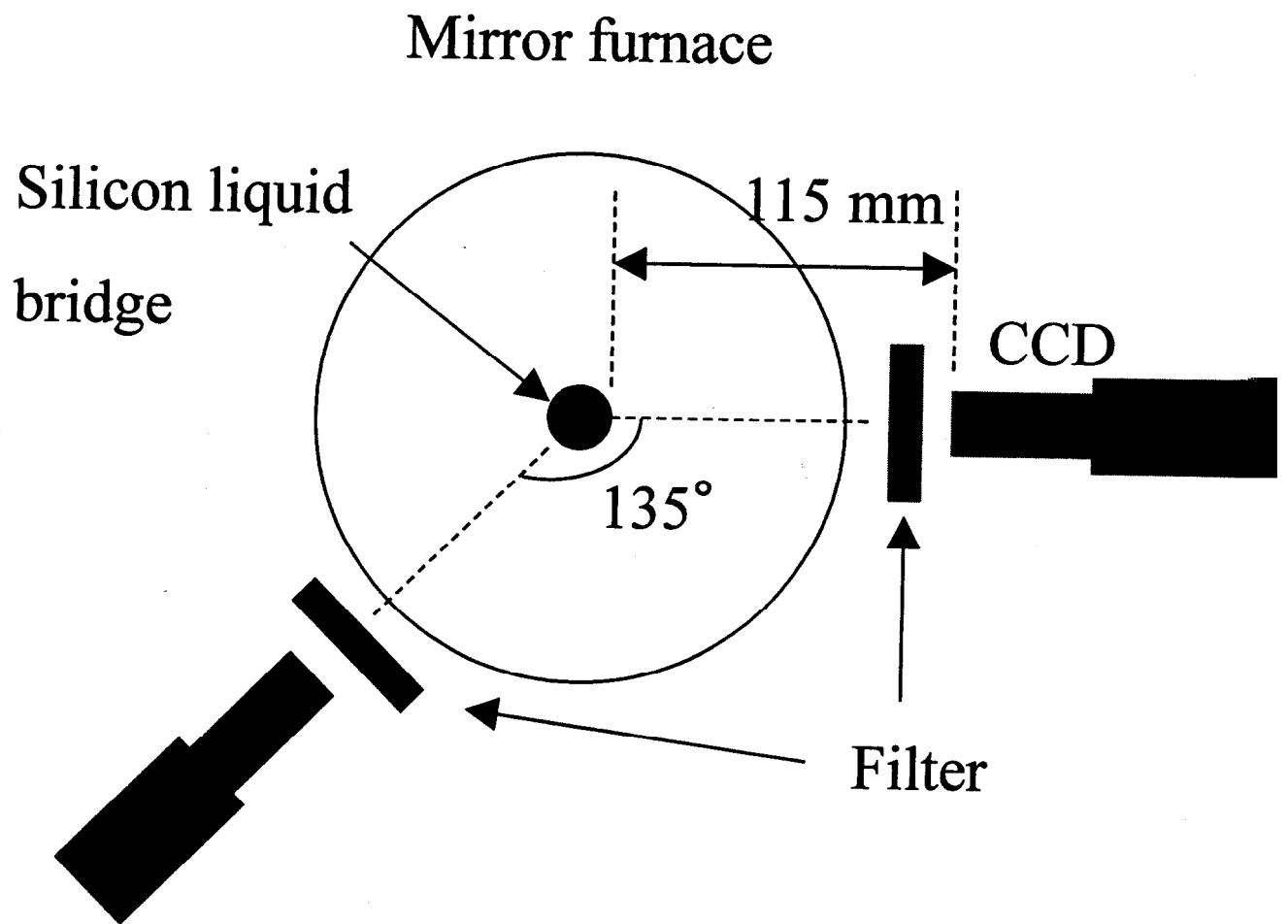
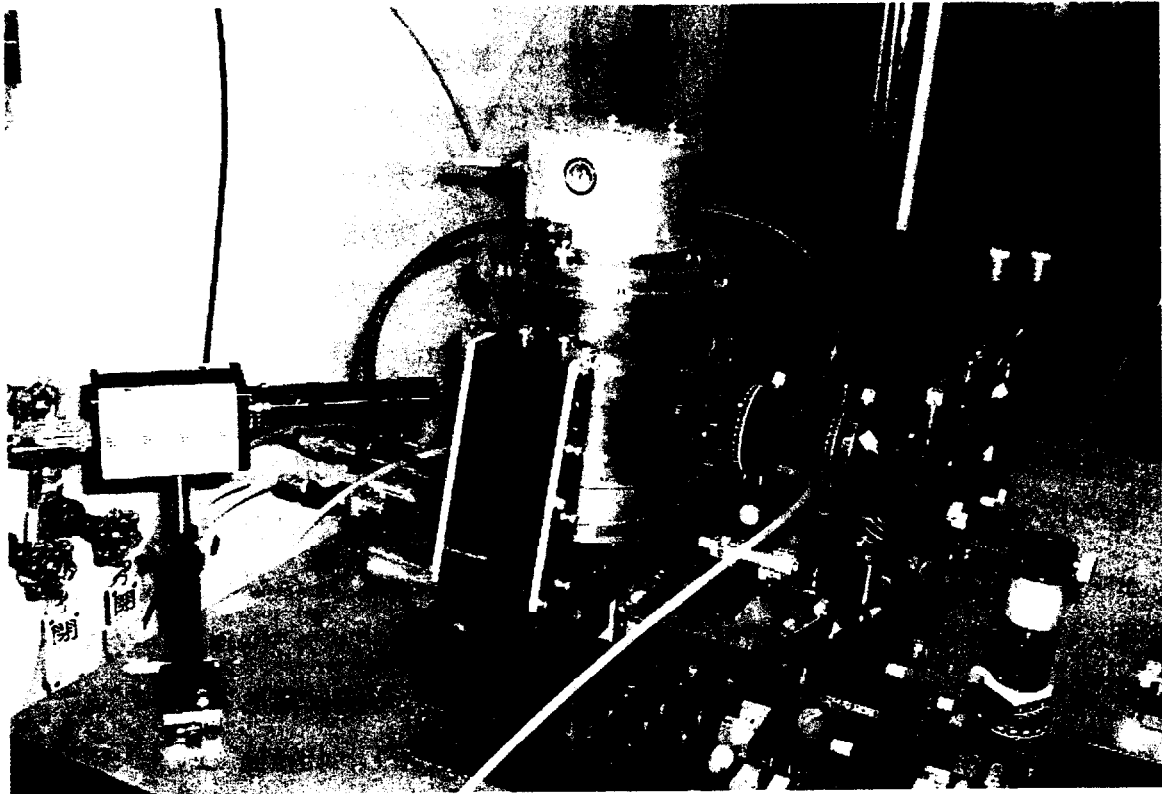


図 6-1 固液界面 2 方向観察に用いた実験装置の概略図.



20cm

図 6-2 固液界面 2 方向観察に用いた実験装置の写真.

ゴニ数は 26840 となる。ここで熱物性値は表 1-3 の値、表面張力の温度係数は $-0.88 \times 10^{-3} \text{N} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ を用いた。

固液界面観察には2つの別の機種のカメラを用いた。一方は縦 488 ピクセル、横 780 ピクセルで、1 ピクセルが $0.75 \mu\text{m}$ に相当する。また sampling rate は 30Hz とした。こちらのカメラはビデオテープで画像を保存し解析した。もう一方のカメラは4章で用いたカメラと同じで、縦 210 ピクセル、横 240 ピクセルで、5章とは別のレンズを使用したので1 ピクセルが $0.5 \mu\text{m}$ に相当する。また sampling rate は 60Hz とした。こちらのカメラはデジタルで画像を保存して解析した。それぞれのカメラに取り付けられたレンズの前に融液からの強い輻射光を取り除くためバンドパスフィルターを置いた。片方の観察方向には5章で用いたものと同じアルゴンレーザー（波長 488nm）を透過する 488nm のバンドパスフィルター、もう片方は波長 450nm 近辺の輻射光を透過するバンドパスフィルターを用いた。使用したレンズのうち片方は5章で用いたのと同じだが、もう片方のレンズは半径 7.5mm と多少開口度が小さくなっている。試料からレンズまでの距離はもう片方と同じ 115mm なので開口度は $7.5/115=0.0652$ となる。このレンズの側には 450nm の輻射光を通すバンドパスフィルターを置いたので分解能は式(5-1)から、 $5.31 \mu\text{m}$ となり、多少分解能は落ちる。

雰囲気ガスには3～5章と同じ 6N アルゴンを使用し、4l/min の流量で炉全体に流した。

6.3 実験結果

2方向観察は数回、いずれも異なった試料で実験を行った。2方向から観察した固液界面振動の相関には幾つかの種類があることがわかった。図 6-3 は2方向の固液界面振動が同位相の場合のデータと相関関数を表している。相関関数は 0s で強い正のピークが現われている。その値は 0.96 でかなり強い相関を示した。

次に2つの固液界面振動が逆位相になっている場合のデータと相関関数を図 6-4 に示す。ここでは逆位相の相関が現われている。相関の強さは -0.57 で図 6-3 の場合に比べると相関はそれほど強くない。逆位相の相関の場合、片方で融解していて、もう片方で凝固しているという現象が起きていることになる。

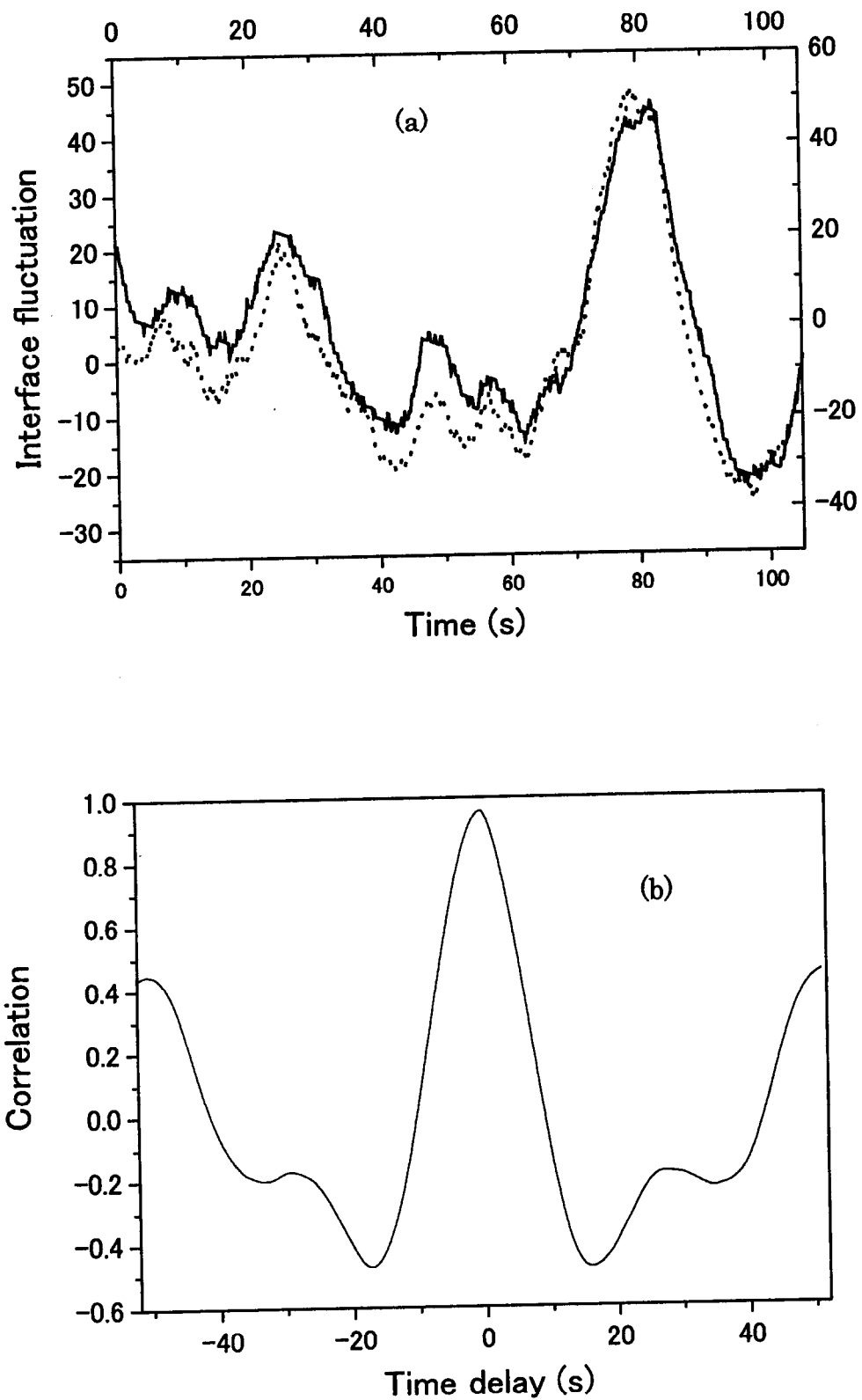


図 6-3 2 方向観察の固液界面振動(a)と相関関数(b). ここでは同位相の相関が見られた.

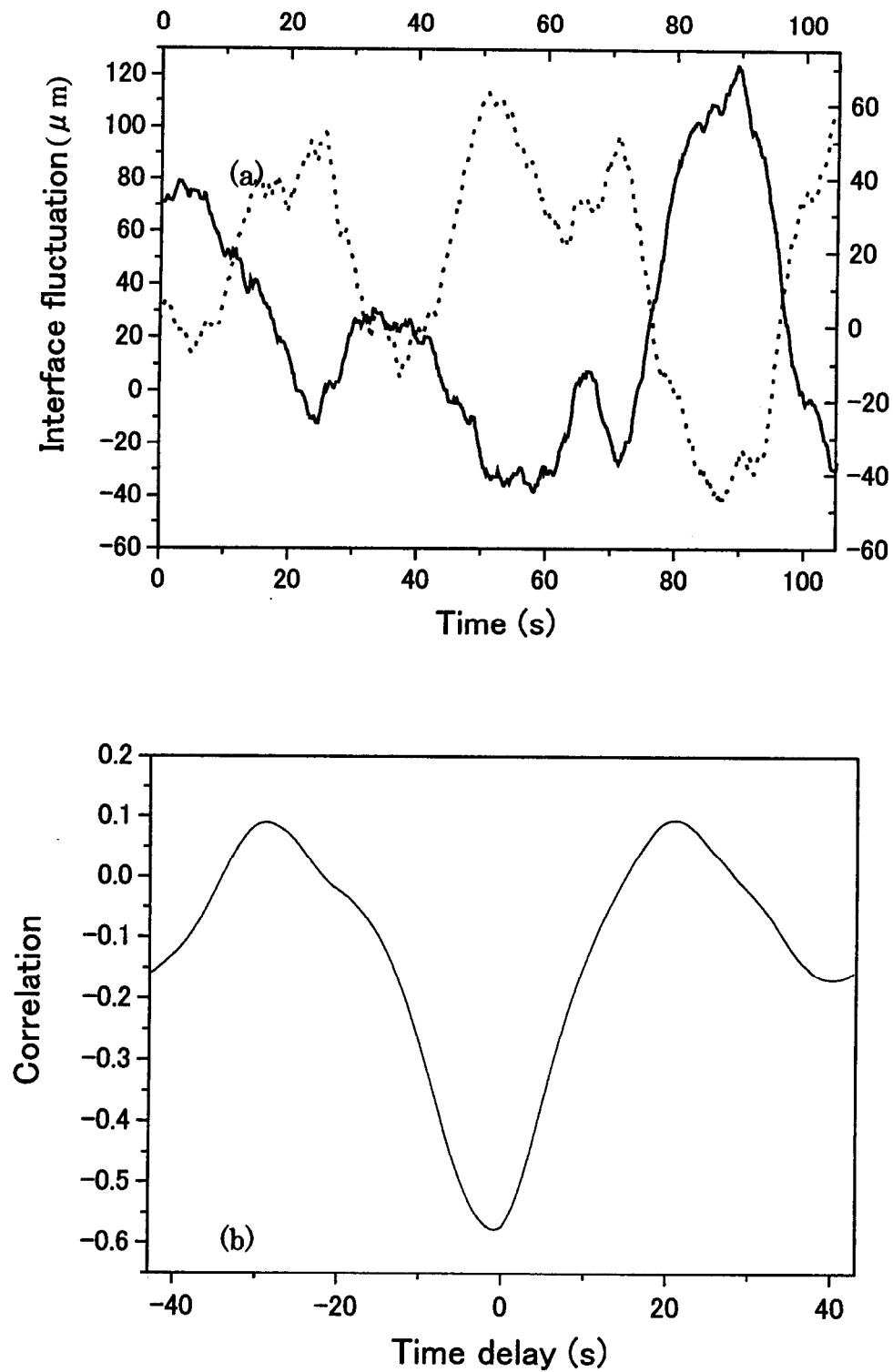


図 6-4 2 方向観察の固液界面振動(a)と相関関数(b). ここでは逆位相の相関が見られた.

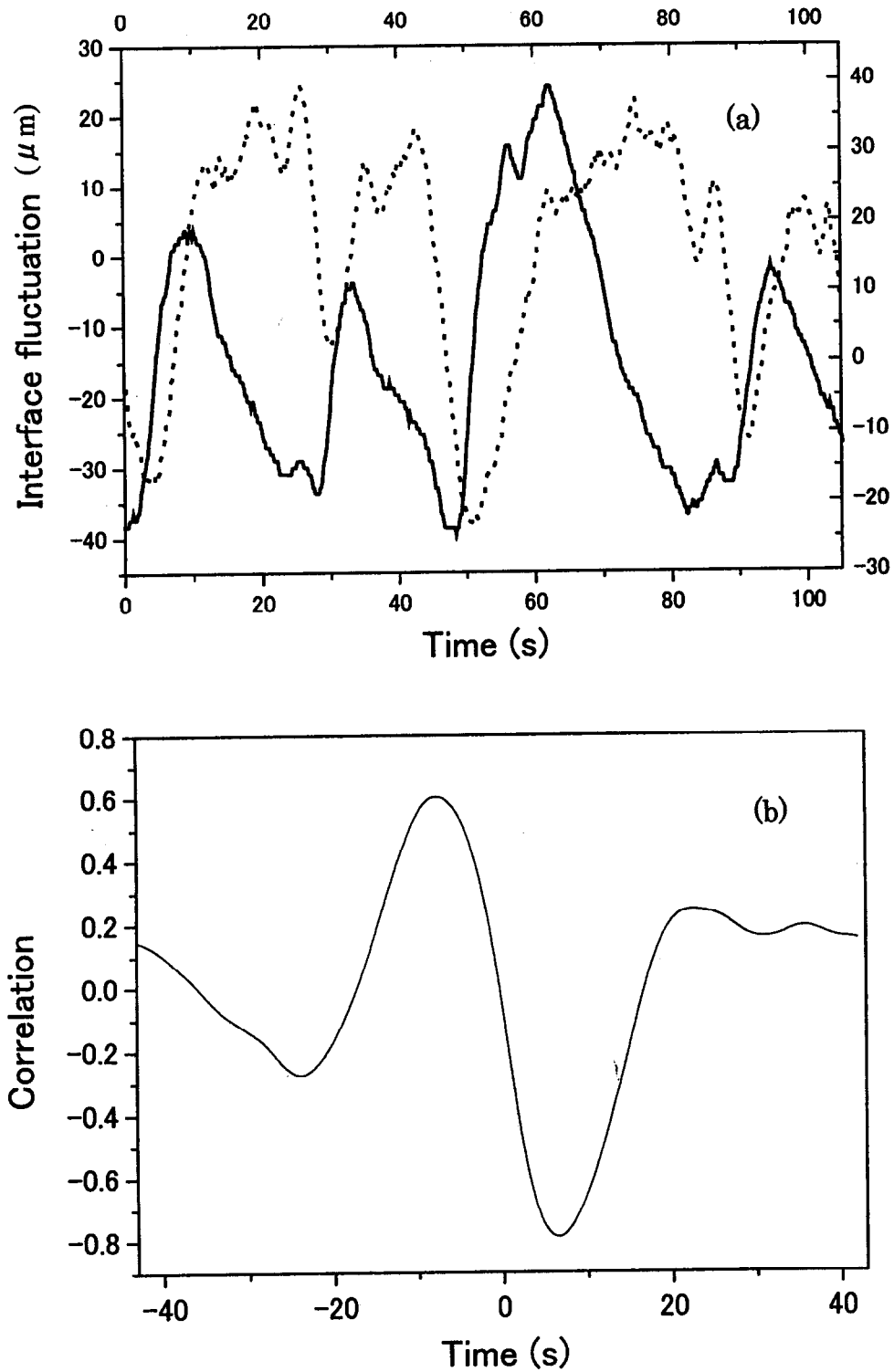


図 6-5 2方向観察の固液界面振動(a)と相関関数(b). ここでは2つの固液界面振動の相関は時間がずれて現われる.

さらに本研究では、図 6-7 のように 2 つの固液界面振動に時間がずれて相関が現われるという結果も得た。このデータの相関をとると、7.8s の時間のずれで約 0.6 の相関がある事がわかる。

以上のように我々は 2 方向から観察された固液界面振動に、同位相、逆位相、そして時間がずれた相関をという 3 通りの相関があるという結果を得た。このような相関の変化は試料の変化によるものだけでなく、一つの実験の間でも、同位相から逆位相、同位相から時間のずれた相関というように変化する事も観察された。

6.4 考察

5 章で固液界面振動が温度振動に起因する事を示したので、固液界面振動の 2 方向観察から界面近傍での温度場の 3 次元構造を考察することができる。図 6-3 の同位相の振動のデータからは、固液界面振動の軸対称性が予測できる。しかし逆位相、あるいは時間のずれた相関は温度場の非軸対称性を示している。また過去に行われた実験結果や、シミュレーション計算結果からも、本研究におけるマランゴニ数においては非軸対称な温度場が現れることが予測できる。したがって同位相の振動も非軸対称の振動に起因すると考える方が正当である。本研究で得られた 2 方向固液界面振動の相関結果の説明を以下で行う。

高プラントル数流体で現われるような $m=1$ モードや $m=2$ モードのように単純な温度場では本研究の実験結果は説明できない。そのためいくつかのシミュレーション計算によって示されているように、複数のモードの結合で非軸対称温度場を考えると良い。Leypoldt らのシミュレーション計算では、低プラントル数流体の振動流は m が偶数の定常流と、 m が奇数の振動流からなる事を示した⁶⁾。 $m=3$ 以上のモードは振動が小さいため、特に $m=2$ の定常流と $m=1$ の振動流が支配的である。このようなモードは Levenstun らの計算でも定量的に示されている⁸⁾。

シミュレーション計算結果に従うと、固液界面近傍の温度場について図 6-6 のようなモデルが考えられる。ここで青色の領域は周りに比べ温度の低い部分を表す。同位相の振動の場合は図 6-6(a)のように $m=2$ モードの温度場が 2 つの観察点の両方を含むような形状になっていて、その温度場が矢印の向きに振動

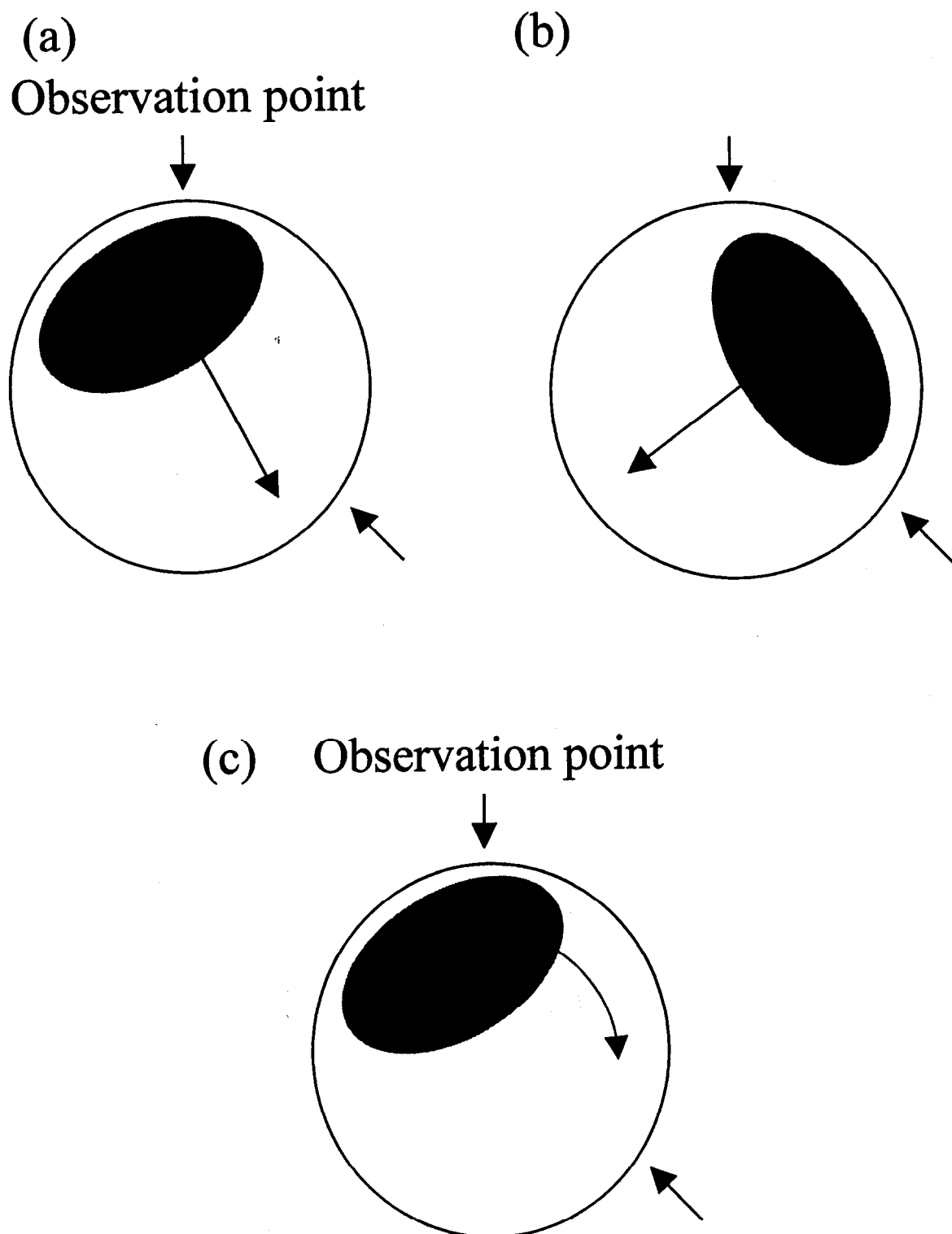


図 6-6 固液界面近傍での温度場の概念図. このモデルによって実験結果を説明できる.

している、あるいは回転していると思われる。逆位相の場合は観察点の1つが温度の高い領域で、もう一方の観察点が温度の低い領域にあり、それが振動あるいは回転していることで説明できる(図6-6(b))。また位相がずれている場合は、温度場が回転していると考えられる(図6-6(c))。位相がずれている場合の結果から温度場は軸周りに回転していると考えるのが妥当である。図6-8の(a)と(b)は $m=2$ の定常温度場と $m=1$ の振動温度場の結合と見る事ができる。同じ実験条件でも同位相になったり逆位相になったりするの、 $m=2$ モードの温度場の向きが試料や時間に応じて変化するからであると考えられる。本研究では2方向のみからの観察なので、温度分布について確かなことは言えない。だが数値シミュレーションによって予測された温度分布は本研究の実験結果をよく説明できる。

第4章においては周方向に進行波、軸方向に定在波であるという結論に達した。本章でみつかった周方向モードで、図6-6(c)は進行波を示しているが、図6-6(a)と(b)の2つのモードは定在波とみることができる。第4章では1つの実験データのみで考察を行ったが、本章で複数のデータを合わせて考察することにより、周方向の温度場モードは定在波になるときと進行波になるときがあると結論できる。

$m=2$ の定常モードと $m=1$ の振動モードは Dold らが温度振動の測定結果から似たようなモデルを提唱していた¹³⁾。また中村らの温度振動の測定でも4本の熱電対のうち相関の現われない組み合わせが幾つか見つかった。このような現象は $m=1$ モードと $m=2$ モードが結合していたため、90度あるいは180度離れた熱電対同士では相関が現われなかったものと考えられる。

非軸対称の固液界面振動から、結晶成長率振動においても非軸対称性が現われると考えられる。成長率振動と不純物縞の関係は Murgai ら¹⁴⁾、温度振動と不純物縞の関係は神田ら¹⁵⁾によって実験的に調べられ、それぞれ不純物縞と関連があることがわかっている。これらのことと我々の実験結果から、成長した結晶においても不純物縞の周方向分布に不均一性が生じると考えられる。固液界面振動の逆位相の関係から、片方で結晶が成長し、もう片方で結晶が再融解するという現象が考えられる。このようなことから再融解したところでは不純物濃度が異なり、周方向に不純物濃度の不均一性が現われると予想される。

6.5 まとめ

固液界面振動を2方向から観察しシリコン固液界面近傍でのマランゴニ対流に起因する温度場を考察した。5章で固液界面振動が温度振動に起因することを示したので、固液界面振動の2方向観察によって固液界面近傍での温度分布について議論できる。

2方向から観察した固液界面振動には同位相、逆位相、そして時間がずれて同位相になる場合の3通りの相関が見られた。これらの3種類の何回かの実験で見つかったものだが、同一試料を用いた実験でも、「同位相」から「時間のずれた相関」というように時間が経つと2方向から観察した固液界面振動の相関が変化することがあった。これらの結果は数値シミュレーションで示されたように、 $m=2$ モードの振動流と $m=1$ モードの定常流の結合で説明できる。我々の実験では非接触で測定を行ったので、このような非軸対称温度分布は熱電対やレーザー粒子によるものではなく、マランゴニ対流そのものの性質であると結論できる。そして固液界面振動の非軸対称性は、成長した結晶において周方向に不均一な抵抗分布（不純物濃度）を発生させると予測できる。

参考文献

- 1) S. Nakamura, T. Hibiya, K. Kakimoto, N. Imaishi, S. Nishizawa, A. Hirata, K. Mukai, S. Yoda and T. S. Morita, *J. Crystal Growth* 186 (1998) 85.
- 2) S. Nakamura, T. Hibiya, N. Imaishi, and S. Yoda, *Adv. Space. Res.* 24 (1999).
- 3) M. K. Smith and S. H. Davis, *J. Fluid Mech.* 132 (1983) 119.
- 4) R. J. Riley and G. P. Neitzel, *J. Fluid Mech.* (359 (1998) 143.
- 5) M. Wanschura, V. M. Shevtsova, H. C. Kuhlmann and H. J. Rath, *Phys. Fluids* 7 (1995) 912.
- 6) Z. Zeng, H. Mizuseki, K. Higashino and Y. Kawazoe, *J. Crystal Growth* 204 (1999) 395.
- 7) J. Leypoldt, H.C. Kuhlmann, and H.J. Rath, *J. Fluid Mech.*, 414 (2000) 285.
- 8) Q.-S. Chen, W.-R. Hu and V. Prasad, *J. Crystal Growth* 203 (1999) 261.
- 9) M. Levenstun and G. Amberg, *J. Fluid Mech.* 297 (1995) 357.
- 10) N. Imaishi, S. Yasuhiro, Y. Akiyama and S. Yoda, *J. Crystal Growth* 230 (2001) 164.
- 11) S. Nakamura, T. Hibiya, N. Imaishi, S. Yoda, T. Nakamura, and M. Koyama, *Microgravity Sci. Tech.*, 12 (1999) 56.
- 12) P. Dold, A. Cröll, M. Schweizer, S. Nakamura, T. Hibiya and K. W. Benz, *Proc. SPIE* 3792 (1999).
- 13) A. Murgai, H. C. Gatos and A. F. Witt, *J. Electrochem. Soc.* 123 (1976) 224.
- 14) T. Kanda, M. Hourai, S. Miki, T. Shigematsu, H. Tomokage, T. Miyano, H. Morita and A. Shintani, *J. Crystal Growth* 166 (1996) 663.

第7章 シリコン結晶成長に及ぼす雰囲気酸素分圧の効果

7.1 はじめに

CZ 結晶成長において石英るつぼから融液に溶け込む酸素は、結晶に取り込まれると結晶欠陥などの原因となり得ることが知られている。このようにして生じた欠陥は重金属不純物などを取り除く、イントリンシング・ゲッタリング効果がある。また結晶に取り込まれた酸素原子は結晶の強度を高め、転位の発生を抑えたり、ウェハーの反りを防止する役割がある。そして第2章で議論したように表面張力の温度係数の酸素分圧依存性がわかっているの、雰囲気酸素分圧を変化させる事でマランゴニ対流を制御する事も考えられる。

そして4章では雰囲気酸素分圧の増加に伴い、マランゴニ対流に起因する固液界面振動の振幅が減少することを実験的に確かめた。したがってマランゴニ対流に起因する結晶成長率振動の大きさも酸素分圧に依存すると考えられる。結晶成長率 V の振動は式(1.2)で表されるように有効偏析係数を変化させるから、酸素分圧の変化によって結晶への不純物の取り込み量が変わり、成長した結晶の不純物濃度に影響を与えると予測できる。

マランゴニ対流が結晶成長に及ぼす効果はフローティングゾーン法 (FZ 法) で主に調べられている。FZ 法において発生する不純物濃の原因は、高周波加熱、結晶の回転、浮力対流そしてマランゴニ対流が考えられる。Eyer らは微小重力下で行った結晶成長実験で浮力対流を抑制し、高周波加熱や結晶の回転を行わなかったときでも、成長した結晶に不純物濃が観測されていることを発見した^{3,4)}。このことからマランゴニ対流も成長した結晶において不純物濃を発生させる原因となっていると考えられた。Eyer らはさらにシリコン融帯部分を SiO_2 で表面を覆い表面での流れを抑制したとき不純物濃が消えることを示した⁵⁾。このことからマランゴニ対流が結晶の不純物濃に大きな影響を与えることが確実に示すことができた。

また Cröll らの実験では、地上で成長させた結晶のドーパント濃度が理論的に予測される値と大きく異なっていることがわかった⁶⁾。このことは、マランゴニ対流は SiO_2 膜の存在で抑制されるが、浮力対流は地上では定常流が存在し、

地上で成長させた FZ 結晶において、浮力対流は不純物縞に直接影響を与えないが、巨視的な濃度変化には寄与していることを示している。Cröll らはさらに融帯の中で自由表面をのある部分の温度勾配を変化させると、温度勾配の強くなったところでのみ不純物縞が現われる事を実験的に確認した。このことから定常流から振動流に遷移する臨界マランゴニ数 Mac^2 を 140-200 とした^{7,8)}。このような研究結果から振動マランゴニ対流が、特にフローティングゾーン法において成長縞に深く関わっていることがわかった。FZ 結晶成長において発生するマランゴニ対流を抑制するために磁場を加えるという手法も考案されている⁹⁾。雰囲気酸素分圧の変化によってマランゴニ対流の挙動が変わるということがわかっているので、酸素分圧を変化させることによって FZ 結晶不純物縞の発生を抑制することが可能であると考えられる。

式(1-7)で表されるようにマランゴニ数は表面張力の温度係数だけでなく、液柱高さ、上下界面温度差にも比例するから、これらの値を変化させることでもマランゴニ対流を制御できる。しかし結晶成長速度を一定にしなければいけない条件では液柱高さ (FZ 法の場合)、温度差を変化させることができない。このようなときに酸素分圧を変化させることでマランゴニ対流を制御できれば、有効な手法となる。本章では雰囲気酸素分圧の異なる条件で結晶を成長させ、雰囲気酸素分圧がシリコン結晶成長縞に及ぼす影響について考察する。

7.2 実験方法

7.2.1 FZ 結晶成長法

図 7-1 に実験装置の概略図、図 7-2 に装置の写真を示す。マランゴニ対流の影響を調べるため、体積に対して表面積の多い FZ 法で結晶を成長させた。この実験では回転楕円型のイメージ炉加熱で試料を熔融し結晶を成長させた。結晶は $\langle 100 \rangle$ 方位に成長させた。種結晶はノンドープのシリコンで、4mm×4mm の四角柱となっている。これに Sb ドープの有転位結晶を融着させた。種結晶はアルミナパイプで支え、原料シリコンは石英ガラス治具にモリブデンワイヤーで縛り付けた。種結晶、原料シリコンはともに表面の酸化物を取り除くため、実験前にフッ酸：硝酸=3：1 の溶液でエッチングを行った。融着時に生じる転位を取り除くため $\phi 4\text{mm}$ 、長さ 10~20mm の種しぼりを行った。表 7-1 に本研究で

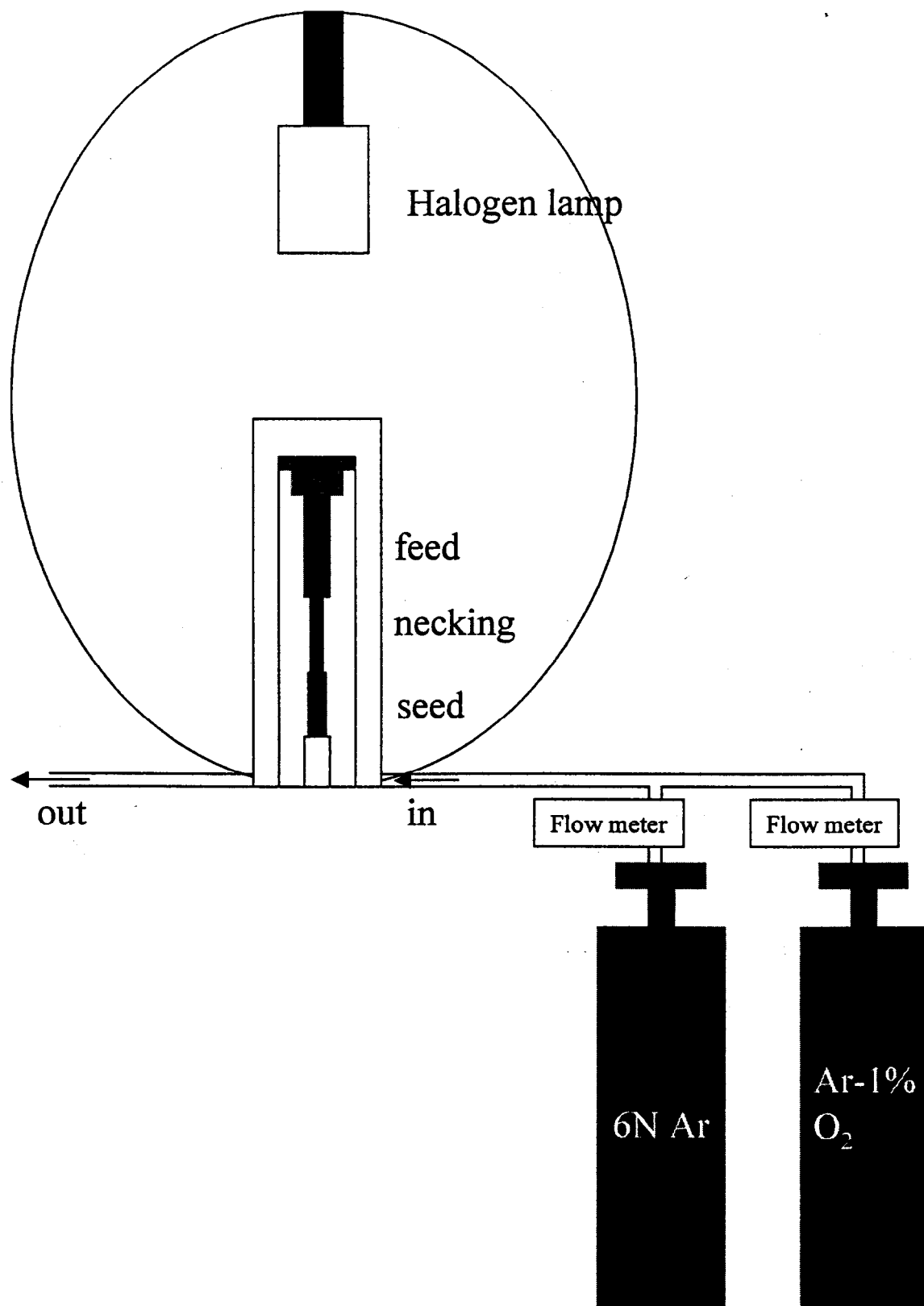


図 7-1 FZ 結晶成長装置の概略図.

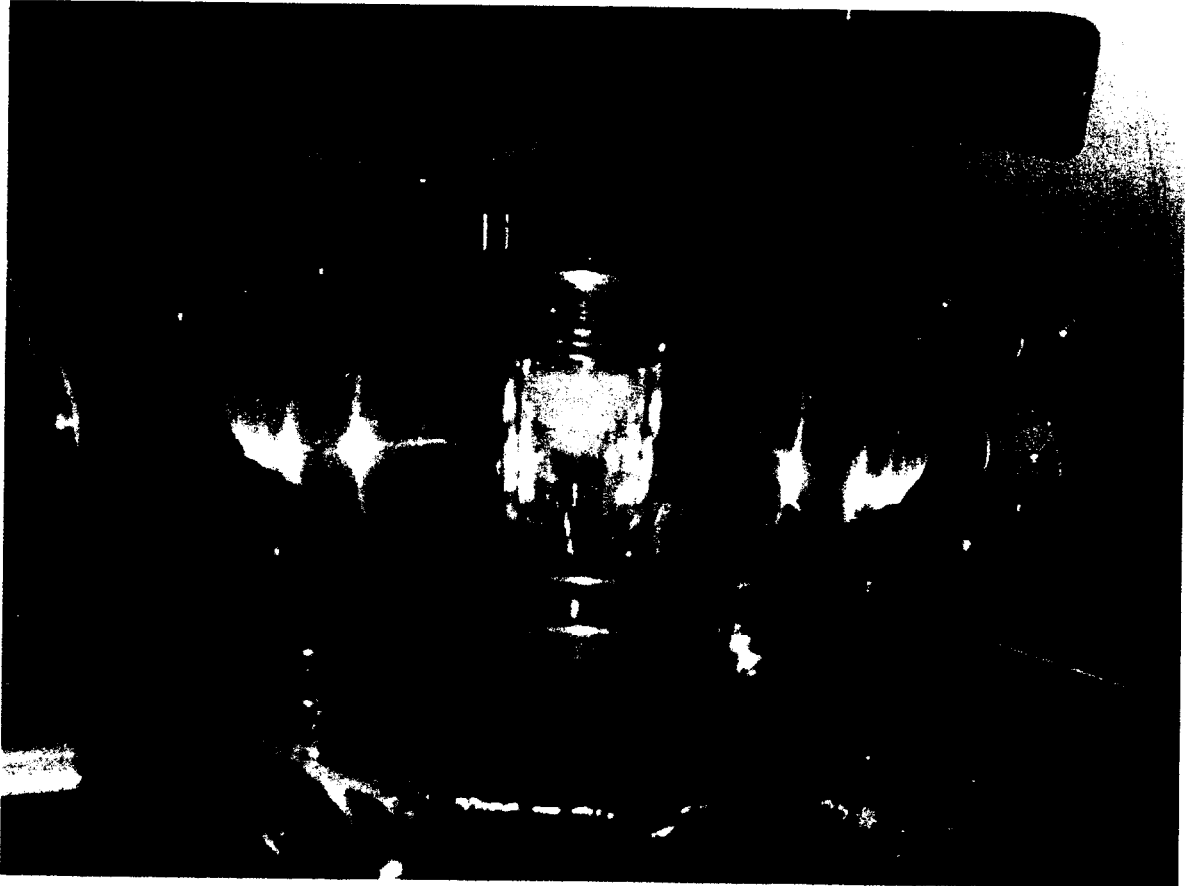


図 7-2 FZ 結晶成長用のイメージ炉内部の写真.

表 7-1 FZ 結晶成長条件

成長速度	0.5mm/min
結晶直径	8mm
結晶長さ	20~30mm
融帯の長さ	6~8mm
結晶回転数	0 or 6rpm
ドーパント	Sb: $0.01 \Omega \cdot \text{cm}$

の結晶成長条件を示す。融帯の長さはイメージ炉加熱による温度の非対称性で周方向で長さが異なるが平均して 7mm となっている。

ドーパントには抵抗率 $0.01 \Omega \cdot \text{cm}$ のアンチモンを用いた。Eyer, Cröll らの実験ではリン (P) をドーパントとして使っていたが、リンは平衡偏析係数が大きく ($k_0=0.35$)、(1-2)式から境界拡散層厚さ δ と成長速度 V の振動による有効偏析係数の変化が小さい。そのためドーパントの取り込みが比較的均一になり、不純物縞が見えにくくなる。そのため平衡偏析係数の小さいアンチモン ($k_0=0.023$) を用いた。アンチモンはリンに比べ蒸気圧が高いため、結晶成長中にドーパントが蒸発してしまいドーパント濃度が変化してしまう惧れがある。しかしこの実験は大気圧下で行い、融液の表面積もそれほど大きくないのでドーパントの蒸発の影響は大きくないと考えられる。

成長速度は 0.5mm/min とした。Eyer, Cröll らの実験では成長速度が 5mm/min となっているが、これは短時間の微小重力実験で行ったためであり、時間に制約がない本研究では質の良い結晶を得るため成長速度を遅くした。

原料シリコンの最初の形状を図 7-3 に示す。本研究に用いた装置では単結晶と原料シリコンの相対的位置が変化できないので、実験前に種しぼり部分を導入した。融帯部分の直径をそのままにして、種しぼり部分を細くするように加工すると、融液が途中で切れてしまうので種しぼりは $\phi 4\text{mm}$ が最適だった。結晶成長後は図 7-4 のようになる。単結晶になっているかの判断は晶癖線の存在で確認した。〈100〉で結晶を成長させた場合、周方向に 90 度ずつ離れて晶癖線が 4 本現われれば単結晶となっていることがわかる。この結晶は最初は 6N アル

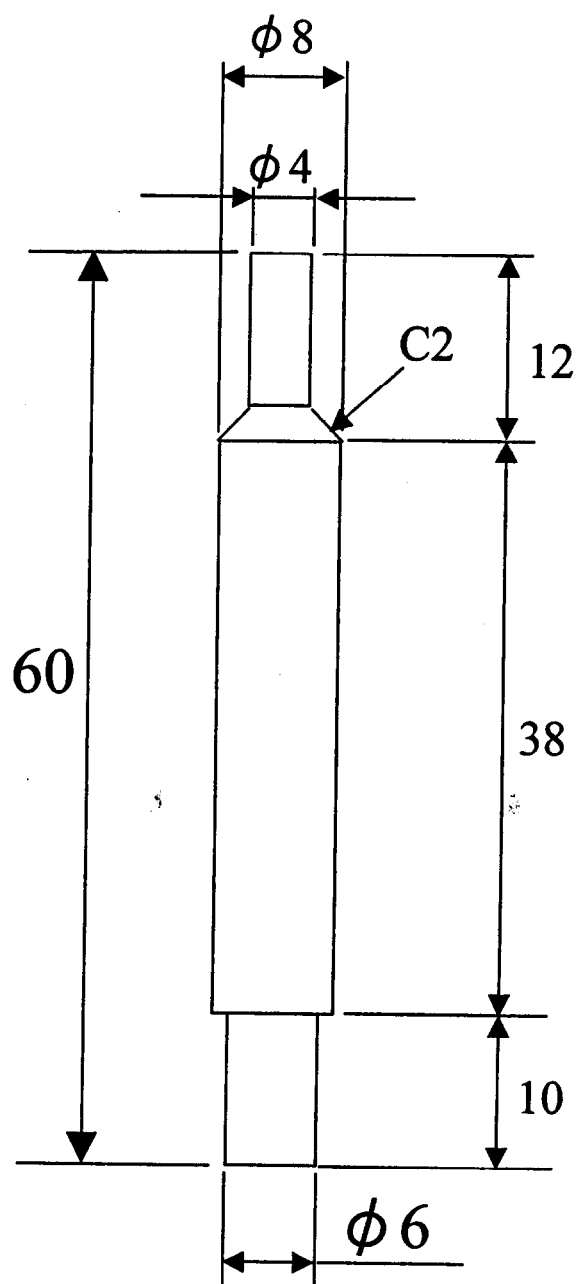


図 7-3 原料シリコンの最初の形状. 結晶成長時には上下逆転する.

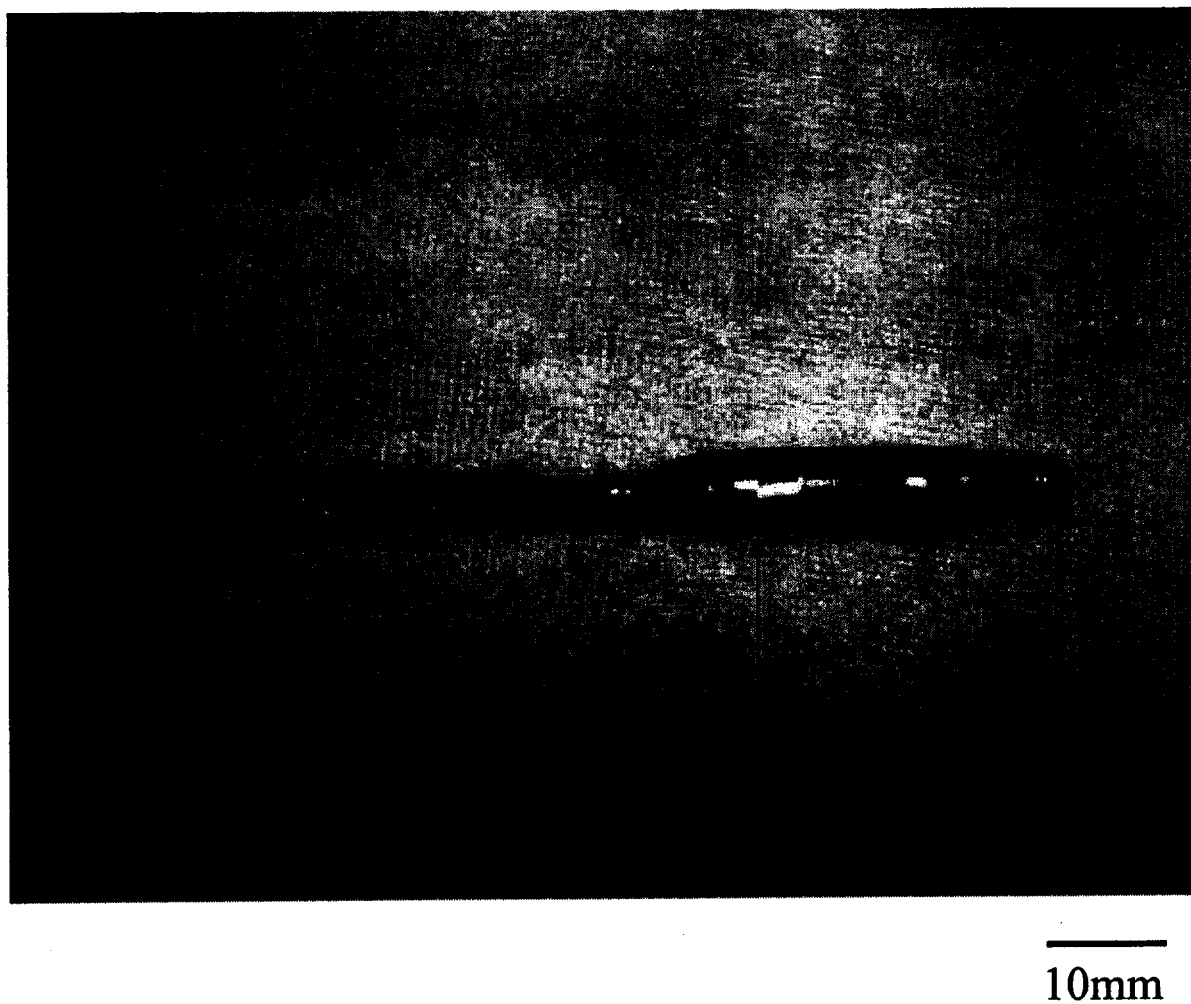


図7-4 成長後のシリコン結晶の写真. 矢印で示した部分は酸素導入のときに形成された酸化物.

ゴン雰囲気で成長させ、その後成長界面が矢印の位置のときに酸素分圧 $1.95 \times 10^{-5} \text{MPa}$ と変化させた。図 7-4 において A の位置の結晶表面には酸化物と思われるものが析出している。この位置は酸素を導入したときの結晶位置から考えて約 1000°C の温度で酸素と反応したものと考えられる。これより上の部分（図 7-4 で B の位置）には見た目は鏡面になっていて酸化物のようなものは見られない。しかしよく観察すると、鏡面に見える結晶表面でも粒状の付着物が確認できた。固体シリコンと酸素が反応して析出する SiO_2 は、反応が融点付近で起きる場合と、 1000°C 付近で起きる場合には形成される相が異なっているため A の位置と B の位置では SiO_2 の見え方が異なっていると説明できる。

雰囲気ガスには 6N アルゴンガスと 1%酸素を含んだアルゴンガスを図 7-1 のように混合させた。混合ガスは石英アンプルに流し大気圧以上の圧力にし出口側へガスを排出した。6N アルゴンガスは $0.5\text{l/min} \sim 5\text{l/min}$ の測定範囲の流量計で、1% O_2 -Ar ガスは $20\text{ml/min} \sim 200\text{ml/min}$ の測定範囲の流量計で測定した。両方のガスの流量の比率から入り口側の酸素分圧を推測する事ができる。6NAr ガスの流量を F_1 、1% O_2 -Ar ガスの流量を F_2 とすると、入り口側の酸素分圧は、

$$F_2 / (F_1 + F_2) \times (1\% \text{O}_2\text{-Ar ガスの酸素濃度}) \times \text{全圧}, \quad (7-1)$$

となる。1% O_2 -Ar ガスの酸素濃度は 0.01、全圧はほぼ大気圧 (0.1MPa) と等しい。例えば $F_1=5\text{l/min}$ 、 $F_2=50\text{ml/min}$ のとき入り口側の酸素分圧は $1 \times 10^{-5} \text{MPa}$ となる。

7.2.2 成長縞の観察

成長させた結晶は(100)を観察できるように 1mm の厚さで成長方向に切断し Secco エッチを行った⁹⁾。Secco エッチに用いるエッチング液はフッ酸と重クロム酸カリウム 0.15M の溶液を 2:1 で混合したもので、溶液を混合してから 3 日以上してから使用した。Secco エッチを行う前にウェハーを機械研磨、その後硝酸：フッ酸：氷酢酸 = 3:2:2 の溶液に 2~3 分浸して化学的に鏡面研磨する。次にエッチング液に 5~10 分浸す。この間、試料に付着する泡を取り除くため超音波振動を加えた。鏡面研磨、Secco エッチの際は試料に手で触れないようにグ

ローブあるいはピンセットで試料を扱った。Secco エッチでは、転位の存在や抵抗率の違いによって試料の溶解速度が異なる。そのため試料に凹凸ができ、不純物縞が観察できることになる。Secco エッチは(100)に限らず(110), (111)などでも行える。

シリコン結晶のエッチングには他にも Wright-Jenkins エッチ¹¹⁾や Sirtl エッチ¹²⁾などがある。不純物縞が強く現われるのは、

Wright-Jenkins>Sirtl>Secco

の順番だが、Secco エッチのエッチング液の作製が比較的容易で、全ての結晶方位に適用できることから、本研究では Secco エッチを用いることにした。

Secco エッチを終えた試料はノマルスキー微分顕微鏡 (Normarski differential interference contrast: NDIC) で観察した。NDIC は干渉法を用いて試料の凹凸を通常の光学顕微鏡よりも不純物縞の濃淡がよりはっきりと見える。観察した画像は JPEG ファイルで保存した。定規を顕微鏡で観察し画像の大きさを決定した。

7.3 実験結果

7.3.1 回転の影響

図 7-5 にエッチング後の試料を NDIC で観察した写真を示す。この試料は晶癖線が対角の 2 本に現れていて、残りの 2 本は消えていた。晶癖線が現れていた 2 本の線に平行な面では転位が少ないと考えられるので、(110)で切断、エッチングした。ここでは結晶に 6rpm の回転を加えた。すると成長縞がちょうど 0.5mm に 6 個、つまり 1 分間に 6 個発生している事がわかった。同じような事が Cröll らの実験でも観察されている⁶⁾。これはイメージ炉加熱の非対称性により発生する周方向温度差の影響で、回転により温度振動が発生したものと考えられる。回転により発生する成長縞はマランゴニ対流に起因する縞よりも強く、マランゴニ対流の効果が観察しにくくなる。そのため回転を加えず結晶を成長させることが必要であることがわかった。

また図で黒い点は転位で、段差がついているように見えるところは多結晶化していることを示す。この実験では無転位結晶を作ることが困難で、転位が多く発生したり、多結晶化する事が多かった。結晶に導入される転位は熱的、機



図 7-5 結晶成長時に回転を行った場合の試料の NDIC 画像.

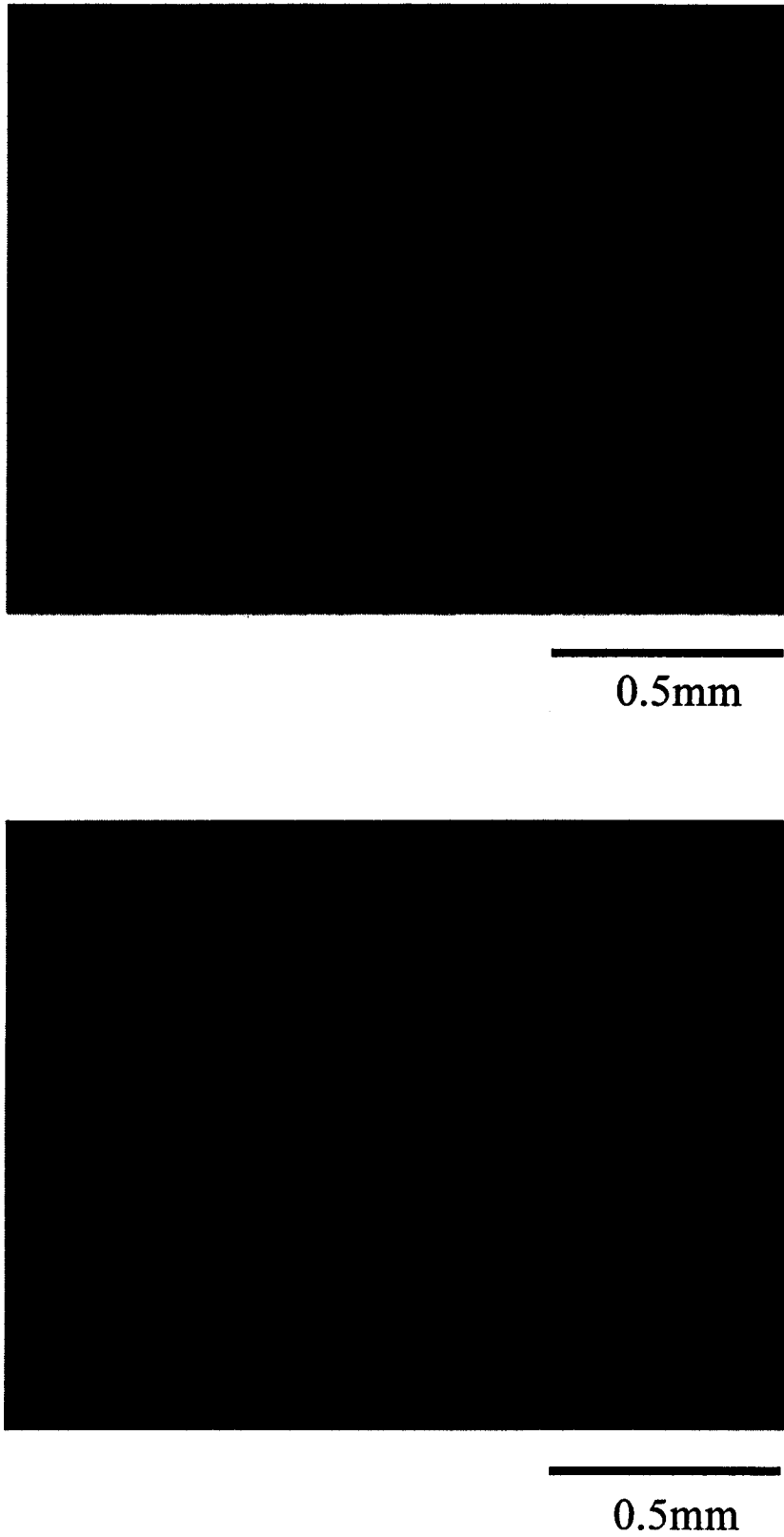


図 7-6 エッチング後の試料の顕微鏡写真.

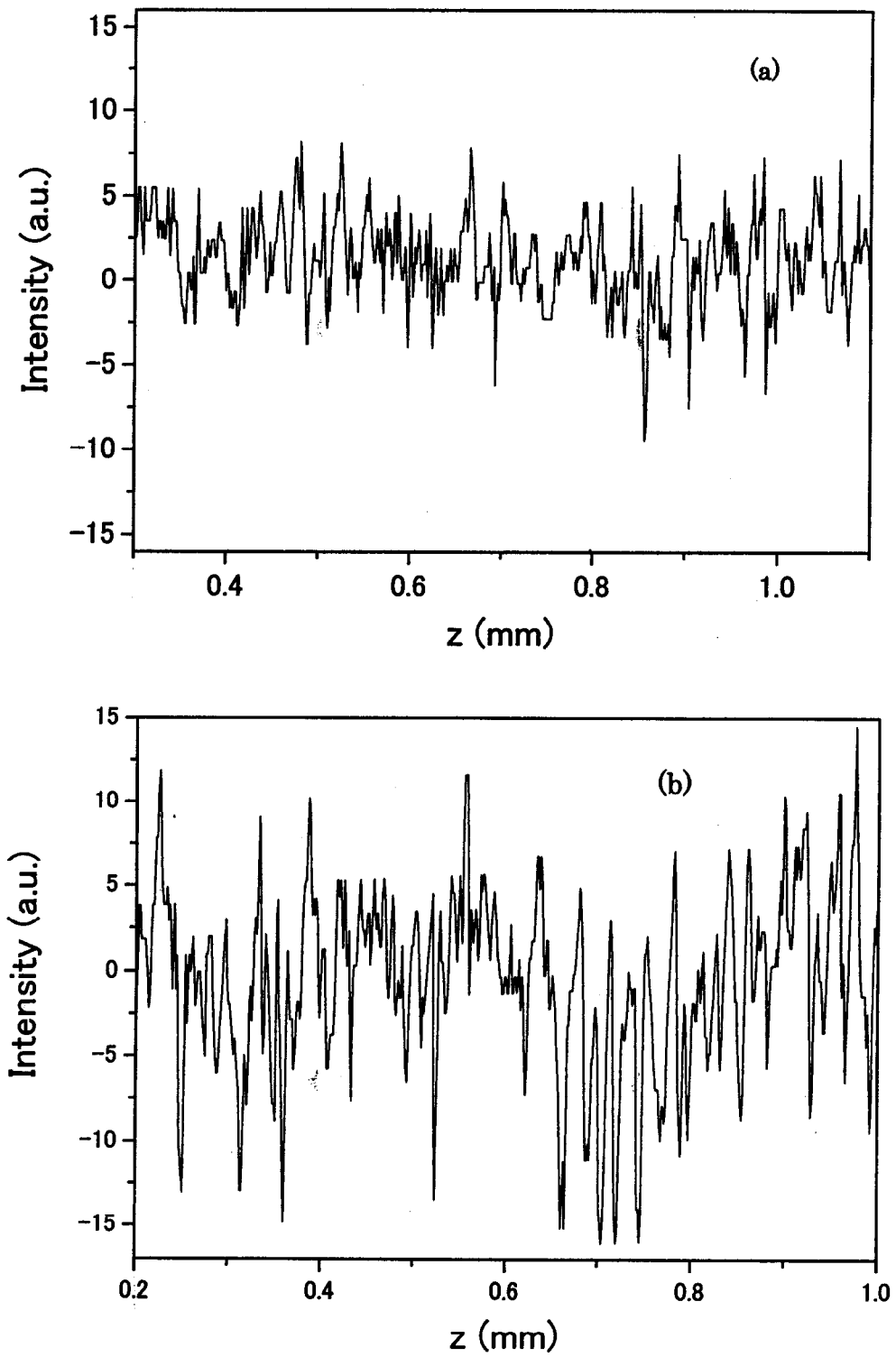


図 7-7 図 7-6 の実線上の縞の強度. (a) $\text{PO}_2=2.0 \times 10^{-8} \text{MPa}$. (b) $\text{PO}_2=2.9 \times 10^{-6} \text{MPa}$.

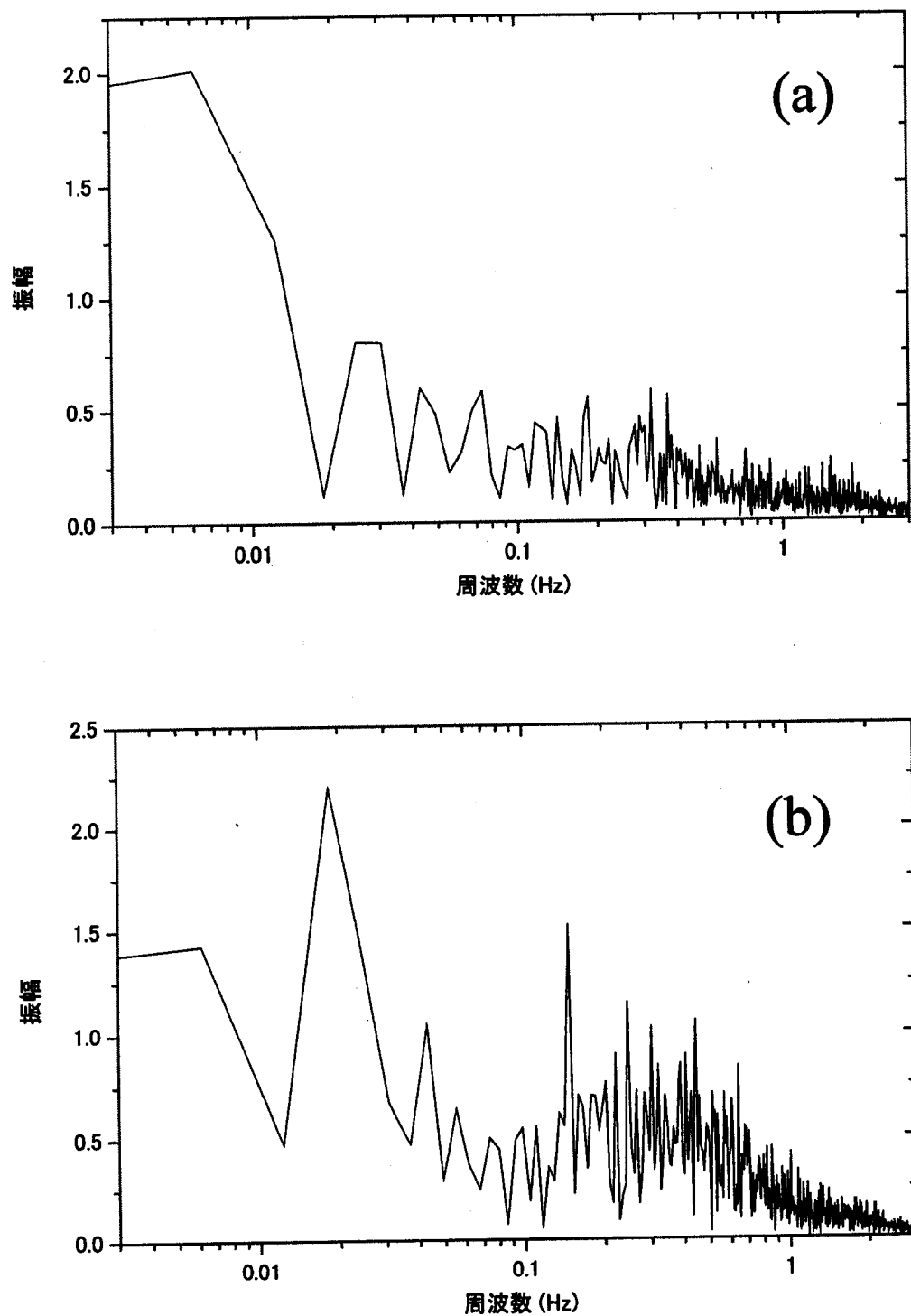


図 7-8 図 7-7 の周波数分布. $0.5\text{mm}=1\text{min}$ と換算した. (a) $\text{PO}_2=2.0 \times 10^{-8}\text{MPa}$.
(b) $\text{PO}_2=2.9 \times 10^{-6}\text{MPa}$.

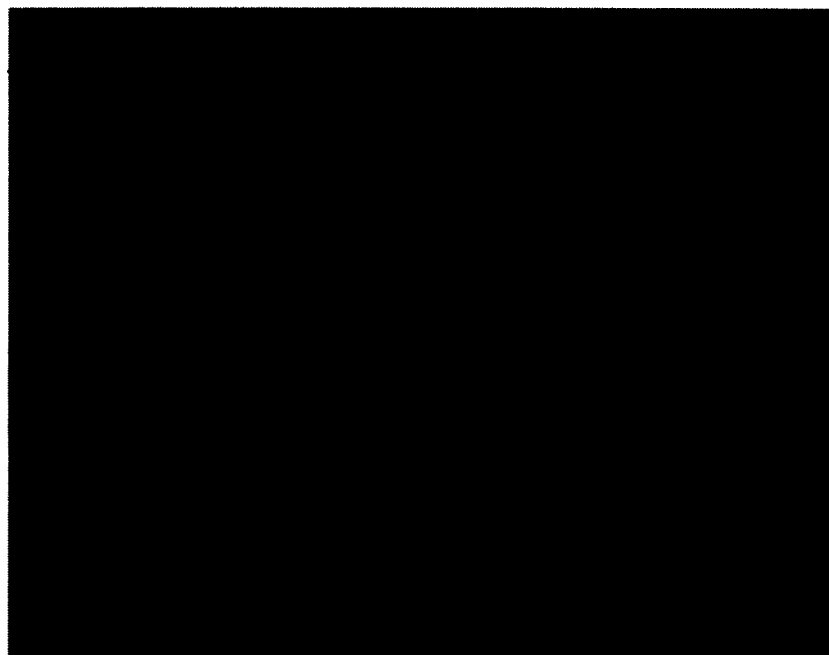
械的に急激に力が加わるときに発生すると考えられている。晶癖線の観察から、多結晶化しやすいのはしほりから融液直径を増加させるところであることが多かった。無転位結晶をつくるためには、直径の増加のときに結晶に力が加わらないようにする必要がある。

7.3.2 酸素分圧の効果

図 7-6(a)は 6N アルゴン雰囲気中で成長させた結晶、図 7-6(b)は 6NAr ガスの流量が 4.6l/min, 1%O₂-Ar の流量が 13ml/min だったときの結晶を表す。これらの試料は別の実験で作った結晶から切り出したものを表している。式(6-1)から計算すると酸素分圧は 2.9×10^{-6} MPa となる。一方 6N アルゴン雰囲気では 1ppm の不純物ガス中に 20%の酸素が含まれていると考えて、酸素分圧は 2.0×10^{-8} MPa と推測できる。これら 2 つの写真は別の試料のものを表している。エッチングにより不純物縞の濃さが変わるので、これら 2 つの試料は同じエッチング液で、同じ日に同じ時間だけエッチングをした。図 7-6(a)では不純物縞濃度の変化が弱いのに対して、図 7-6(b)では濃度変化が強くなっている。これらの濃度変化を定量的に調べるため、図 7-6 に示した線上での画像の色の濃さを数値的に表した結果を図 7-7 に示す。ここでは JPEG ファイルをビットマップファイルに変換し、各ピクセルの色の濃さを数値的に調べた。横軸には結晶の垂直方向座標、縦軸には色の濃さを表す。この図からも酸素を導入したときの不純物縞が 6N アルゴン雰囲気中で成長させたときの不純物縞よりも濃淡が弱くなっている事がはっきりとわかる。これらのデータを高速フーリエ変換 (FFT) で解析すると図 7-8 のような周波数分布を得る。両方とも液柱の温度振動などの実験で見られるように複数周期のスペクトルを示している。酸素を導入すると 0.02Hz の周波数と 0.1~0.5Hz の周波数に相当する振動が特に減少していることがわかる。ここで示した周波数分布は、転位などのノイズの影響が少なくなるように観察した試料の中で転位や欠陥の少ない最もきれい線上のデータを用いた。

図 7-9 は 1 つの結晶で酸素ガスを導入した部分と、6N アルゴン雰囲気中で成長させた部分を表している。この結晶は酸素分圧 5.8×10^{-6} MPa で結晶を成長させ、途中で 1%O₂-Ar ガスを止め、6N アルゴン雰囲気中で成長させた。6N アルゴンガ

(a)



0.5mm

(b)



0.5mm

図 7-9 (a) 雰囲気酸素分圧 5.8×10^{-6} MPa で成長させたときに相当する位置での結晶の顕微鏡写真. (b) 6N アルゴン雰囲気中で成長させた位置に相当する結晶の顕微鏡写真.

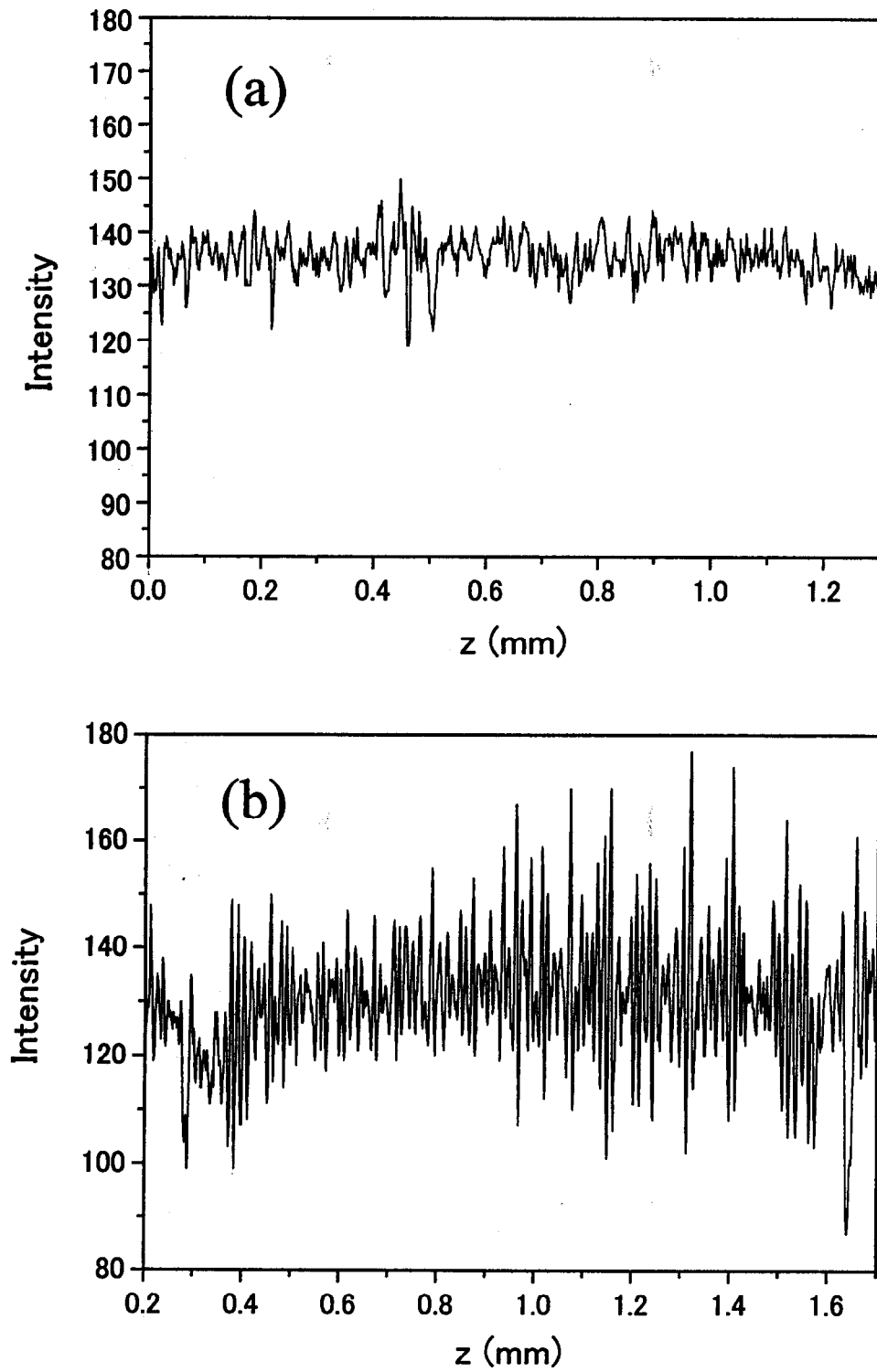


図 7-10 図 7-9 の実線上の縞の強度.

スの流量はどちらも 4.6l/min, 酸素導入時は 1%O₂-Ar ガスの流量は 27ml/min とした. 図 7-9(a)が酸素導入時の結晶の顕微鏡写真, 図 7-9(b)が 6N アルゴン雰囲気中で成長させた結晶の顕微鏡写真を表す. 図 7-9(a)の左上の部分に注目すると, ここに不純物縞の間隔が等間隔に並んでいるのが見える. 縞の間隔と成長速度から計算すると, これは 0.2Hz の振動に相当する. このような等間隔の不純物縞は結晶の表面近くに観察できて, バルク中では複数周期の縞になっていた. また図 7-9 の線上の位置の強度を数値で表した結果を図 7-10 に示す. この図からも酸素を導入したときの方が不純物縞が薄くなっているのがわかる.

7.4 考察

7.4.1 マランゴニ数とレイリー数

ここでは雰囲気酸素分圧を変化させたので, それに伴ってマランゴニ数も変化しているはずである. 向井らの実験結果と Ratto らの理論から計算した, 入り口側酸素分圧と表面張力との温度係数の関係 (図 2-6(b)) を用いる. また液柱の高さは 3.5mm とした. 本研究では温度の測定が困難であったため, ΔT を実測することができなかった. 同じ回転楕円体型のイメージ炉加熱で $\phi 8\text{mm}$ のシリコンを成長させた Cröll らの実験では軸方向の温度勾配を 35K/cm としていることから⁸⁾, 本研究では軸方向の融点と融帯中心部の温度差を 12K と推測した. これらの結果を用いると, 本研究での酸素分圧と表面張力の温度係数及びマランゴニ数との関係は表 7-2 のようになる.

FZ 結晶成長では, 融帯の上側部分は温度勾配が逆向き, つまり上側界面が低温になっているので浮力対流の影響が HZ 法に比べると強く現われると考えられる. 浮力対流の強さはレイリー数 Ra で表される.

$$Ra = \frac{\alpha \cdot g \Delta T \cdot h^3}{\nu \cdot \kappa} \quad (7-2)$$

ここで α は体積熱膨張率, g は重力加速度, ΔT は温度差, h は液柱高さ, ν は粘性率, κ は熱拡散率を表す. 本研究の場合, 表 1-3 の熱物性値と $\Delta T=12\text{K}$ を用いて $Ra=2.25$ となる. 浮力対流が結晶の不純物縞に与える影響は Kölker が調べている¹³⁾. 彼らは BN アンブルで結晶を成長させ, アスペクト比 0.45 のとき $Ra=9.38$ で不純物縞が現われることを発見した(実際は彼らの論文では Ra

表 7-2

酸素分圧 (MPa)	表面張力の温度係数 (mN/m·K)	マランゴニ数
2.0×10^{-8} MPa	-0.87	1821
2.9×10^{-6} MPa	-0.66	1382
5.8×10^{-6} MPa	-0.6	1256

=1790 という大きな値になっているがこれは計算違いらしい). 本研究でのアスペクト比は 0.44 で Ra が Kölker の示した臨界値より小さいので, 本研究では浮力対流は不純物縞に直接の影響は与えないと考えられる.

7.4.2 成長縞に対する酸素分圧の効果

酸素分圧の増加により結晶成長縞の濃度変化が弱くなることが観察された. このことは酸素分圧の増加により, 融液内部のマランゴニ対流速及び温度振動が小さくなったため不純物の取り込みがより均一になったものと考えられる. 筋らの実験では酸素分圧の増加によりマランゴニ対流の流速を減少させることができることを示したが²⁾, 本研究ではさらに酸素分圧を変化させることによって, 結晶の不純物の取り込みを均一にさせることを示した. 不純物の取り込みが均一になることの要因には 2 つ考えられる. それは有効偏析係数 (式(1-5)) に現われている成長速度 V と濃度境界層厚さ δ の振動である. 5 章で示した固液界面振動の振幅の変化から, 酸素分圧の増加に伴い成長速度振動の振幅が減少することがわかる. また筋らの実験ではマランゴニ対流の流速が酸素分圧の増加と共に減少することが示された. δ は流速に依存するので, δ の振動も酸素分圧に依存すると考えられる. 従って, 酸素分圧の変化による不純物縞濃度の変化は V と δ の両方の振動に起因すると結論できる.

酸素分圧の異なる条件で成長させた結晶不純物縞の周波数分布を比べると, 酸素分圧の高い所で成長させた方は 0.1~0.7Hz で特に PSD が弱くなっているのが分かる. マランゴニ対流は酸素分圧に依存することが過去の研究でわかっている¹⁾ので, この実験結果はマランゴニ対流に起因する周波数が 0.1~0.7Hz の範囲に分布していると結論できる. 一方 0.1Hz 以下の周波数に相当する振動は

イメージ炉加熱の時間変化によるもの、そして 0.7Hz 以上の周波数に相当する振動は、外部振動に起因するもの、あるいはエッチングによって発生したノイズ信号と考えるべきである。

また雰囲気酸素分圧 5.8×10^{-6} MPa で成長させた結晶は単一周期で不純物縞が発生しているところが見られた。マランゴニ対流温度振動の単一周期性は筋らの実験、中村らの実験でも観測されている^{1,14)}。中村らの実験で観測された周波数は 0.34Hz で本研究での見つかった 0.2Hz と近い。また彼らの実験では単一周期の振動は $Ma=1000$ 付近で現われるとしている。これらのことから結晶の顕微鏡写真に見える 0.2Hz の周期的な不純物縞は中村らが見つけた単一周期の温度振動に相当すると考えられる。単一周期の振動は上下温度差を小さくしたり、酸素分圧を増加させたりしてマランゴニ数を小さくすることによって観測されている。ただ単一周期の振動は同じ実験条件でも必ず現われるとは限らない。結晶の顕微鏡写真にも単一周期の部分の一部にしか現われていない。これらのことから、マランゴニ対流に起因する温度振動は融液内で表面近傍にしか発生していないと考えられる。

本研究では FZ 法での酸素分圧の効果を調べたが、マランゴニ対流は CZ 法でも発生している。本研究の結果から CZ 法においても、雰囲気酸素分圧を変化させることでマランゴニ対流の挙動が変化し、成長した結晶の不純物分布に影響を与えと考えられる。

7.5 まとめ

本章では雰囲気酸素分圧を変化させて、成長した結晶の不純物縞の様子を観察した。ここでは直径 8mm の FZ 法で結晶を成長させ、融液内でマランゴニ対流が支配的になるようにした。不純物縞の観察には Secco エッチにより行い、エッチング後の試料はノマルスキー微分顕微鏡で観察した。結晶の不純物縞は酸素分圧を増加させると、濃淡が薄くなる傾向が見られた。また酸素を導入したときに成長させた試料の中には 0.2Hz の単一周期の等間隔で並んでいる縞が局所的に観察された。これらのことは過去の融液内温度振動の測定で見られたように、酸素分圧の増加によってマランゴニ数が減少したことを示している。本章の結果によって、結晶成長においてマランゴニ対流を酸素分圧を変化させ

ることで制御できることが直接解明することができた。マランゴニ対流を制御する手法として Cröll らが示したように温度差を変化させるという手法もある⁸⁾。しかし結晶成長速度が変化できない場合、本研究で示したように酸素分圧を変化させることでマランゴニ対流を制御することができる。

参考文献

- 1) T. Azami, S. Nakamura, T. Hibiya and K. Mukai, ISIJ Internal 40 (2000) S153.
- 2) T. Azami, S. Nakamura, T. Hibiya, J. Electrochem. Soc. 148 (2001) 185.
- 3) A. Eyer, H. Leiste, and R. Nitsche, Proceedings of the Fifth European Symposium on Materials Sciences under Microgravity, Schlos Elmau, 1984 (ESA SP-222), 173.
- 4) A. Eyer, H. Leiste and R. Nitsche, J. Crystal Growth 71 (1985) 173.
- 5) A. Eyer and H. Leiste, J. Crystal Growth 71 (1985) 249.
- 6) A. Cröll, W. Müller and R. Nitsche, J. Crystal Growth 79 (1986) 65.
- 7) A. Cröll, W. Müller-Sebert and R. Nitsche, Mat. Res. Bull. 24 (1989) 995.
- 8) A. Cröll, W. Müller-Sebert, K. W. Benz and R. Nitsche, Microgravity Sci. Tech. III/4 (1991) 204.
- 9) P. Dold, A. Cröll, K. W. Benz, J. Crystal Growth 183 (1998) 545.
- 10) F. Secco d'Aragona, J. Electrochem. Soc., 119 (1972) 948.
- 11) M. W. Jenkins, J. Electrochem. Soc., 124 (1977) 757.
- 12) E. Sirtl and A. Adler, Z. Mettalk., 52 (1961) 529.
- 13) H. Kölker, J. Crystal Growth 50 (1980) 852.
- 14) S. Nakamura, T. Hibiya, N. Imaishi, S. Yoda, T. Nakamura, and M. Koyama, Microgravity Sci. Tech. 12 (1999) 56.

第8章 結論

本研究ではシリコン融液において発生するマランゴニ対流の不安定性を非接触で測定し、雰囲気酸素分圧がマランゴニ対流の不安定性を介して結晶成長へ与える影響を調べることを目的とした。

本研究では非接触測定として高分解能の位相シフト干渉法を用いた。従来はリアルタイムで測定するには3つのカメラが必要とされていたが、本研究では1つのカメラから得た干渉縞を、位相分布図に変換する技術を導入した。この手法を用いて表面振動を測定した結果、0.1~5Hzの範囲にマランゴニ対流に起因する振動が観察され、その他に8.5Hzに孤立した振動ピークが現われた。これは液柱の共鳴振動の可能性がある。しかし通常のカメラを用いると高い周波数の振動が測定できないので、孤立したピークが共鳴振動によるものか、マランゴニ対流によるものか判断できない。そのため次に高速度カメラを使用して高い周波数の振動を検知できるようにし、実験でみつかった表面振動と理論的に求められた共鳴振動数を比較した。この高速度カメラは sampling rate が 500Hz で aliasing 効果は無視できる。その結果、実験で見つかった表面振動と理論値がよく一致することがわかり、シリコン融液表面において共鳴振動が強く現われていることを確認した。一方 0.1Hz~5Hz の範囲には共鳴振動の理論値に現われないピーク、つまりマランゴニ対流に起因する振動を見つけた。位相分布図の形状解析から、表面でのマランゴニ対流は軸方向には定在波で、周方向には進行波で振動していることがわかった。

その他の非接触測定方法として、本研究では固液界面の外周部を観察し固液界面の位置振動（固液界面振動）を観察した。固液界面振動が融液内部の温度振動に起因するものかどうか確かめるために、固液界面観察位置の近くに熱電対を挿入して温度振動と固液界面振動を同時測定した。その結果 0.2Hz 以下の低周波の領域では両者に強い相関があることがわかり、固液界面振動は温度振動に起因することが明らかになった。従って固液界面振動観察によりマランゴニ対流の挙動を非接触で測定することができることを示した。

続いて固液界面振動を2方向から観察して、両者の相関を調べ、固液界面近

傍でのマランゴニ対流に起因する温度振動の周方向モードについて考察した。2方向の固液界面振動には同位相、逆位相、そして時間がずれた相関の3通りが観察された。これらの振動モードは Leyboldt らのシミュレーション計算結果で示された $m=1$ モードの振動流と $m=2$ モードの定常流の結合で説明することができた。同位相、逆位相の場合はこの振動モードが定在波で、時間がずれて相関がある場合は表面振動でも見つかった進行波であると説明できる。このように周方向温度場は定在波になったり進行波になったりすることがわかった。

固液界面振動は雰囲気酸素分圧、液柱高さ、上下界面温度差を変化させると振幅が変化することがわかった。これをマランゴニ数で整理するとマランゴニ数の減少とともに、固液界面振動の振幅も減少していた。固液界面振動の振幅の変化は結晶成長率振動に相当するものなので、酸素分圧は成長率振動にも影響を与えると考えられる。成長率振動の変化は有効偏析係数の変化を引き起こすので酸素分圧が成長した結晶の不純物縞にも影響を与えると考えられる。

本研究では さらに雰囲気酸素分圧下でシリコン結晶を成長させ、酸素分圧が成長した結晶の不純物縞に及ぼす影響を考察した。観察された成長縞は酸素分圧を増加させると縞の濃淡が弱くなる傾向が見られた。また酸素分圧を増加させると、不純物縞の中に局所的に等間隔で縞が並んでいる様子が見られた。これは熱電対による温度振動の測定でも見られたように、マランゴニ数が小さくなると振動が複数周期から単一周期の振動になるという現象によるものであると考えられる。

以上をまとめると、本研究では次のことが明らかになった。まず非接触測定法として位相シフト法による表面振動測定と、固液界面振動の観察という2種類の手法を新たに開発した。本研究では非接触測定法を導入することにより、熱電対やトレーサー粒子などのプローブと融液との反応による振動でなく、マランゴニ対流の不安定性に起因する振動として測定することができた。そして非接触測定法により、マランゴニ対流の不安定性の3次元構造や雰囲気酸素分圧の効果を調べた。さらに雰囲気酸素分圧がシリコン結晶成長においてマランゴニ対流に及ぼす影響について考察した。従来は表面張力の測定や、バルクでの対流の挙動解明にとどまっていたが、本研究では固液界面振動の観察及び成長した結晶の評価により、雰囲気酸素分圧がシリコン結晶成長においてもマラ

ランゴニ対流を制御するものであることを示した。本研究では結晶成長速度一定にしなければいけないような状況で、温度環境を変化させてマランゴニ対流を制御することができないときに、雰囲気酸素ガスを導入することでマランゴニ対流を制御することができることを明らかにした。

本研究では今後の課題として以下のようなものが挙げられる。第2章では表面張力の温度係数の酸素分圧依存性を非接触で測定することを試みたが、表面振動に不明のピークが存在し、表面張力の計算が困難になった。このような振動ピークが現われないようにコイルの形状を調整する必要がある。また共鳴振動の発生原因、表面振動と融液内部の温度振動との関連が十分に解明できなかった。これらのことを調べるためにシリコン融液を支える軸に、カーボン以外のものを使用してカーボンとシリコンの濡れの影響について十分検討するべきである。最後に結晶成長と酸素分圧の関連では、無転位単結晶を作るのが困難で質のよい結晶が得られず、酸素分圧と不純物濃度の関連について議論の余地が残った。転位の発生はしばらくから融帯に移行するときの過程にあると思われるので、この問題を解決して酸素分圧の効果についてさらなる議論を重ねることが必要だろう。

謝辞

本研究をまとめるにあたり懇切な指導を指導を頂いた、日本電気基礎研究所 日比谷孟俊主席研究員（東京工業大学大学院総合理工学研究科客員教授）に厚くお礼致します。また修士課程でお世話になった澤岡昭 大同工業大学学長（当時、東京工業大学応用セラミックス研究所所長）にはその後も研究を進める上で多くのことをご教授いただきました。また本論文の執筆に際し重要な助言を頂いた東京工業大学大学院総合理工学研究科 小田原修教授、三島良直教授、平山博之助教授、東京工業大学大学院物質科学専攻 永田和宏教授、宇宙開発事業団主任研究員（東京工業大学大学院総合理工学研究科物質科学創造専攻 客員教授）依田真一博士に心より感謝申し上げます。

本研究は日本電気（株）基礎研究所で行われたものです。研究の機会を与えて頂いた久保佳実部長に感謝いたします。

共同研究者として技術的な指導をしていただいた日本電気シリコンシステム研究所 主任 江口実氏、基礎研究所主任研究員中村新博士、討論に参加していただいた渡辺匡人 学習院大学助教授（元日本電気基礎研究所主任）、日本電気基礎研究所 蒔丈史氏、産業総合研究所小沼一雄博士、応用計測研究所芝田勉氏に感謝いたします。

また研究の助言をしていただきました九州大学 今石宣之教授、柿本浩一教授、産業総合研究所 西澤伸一博士に厚く感謝します。そして実験に協力していただいた東京工業大学応用セラミックス研究所 田邊靖博助教授、日本電気シリコンシステム研究所 小野春彦博士、小椋厚志博士、物質・材料研究機構 北村健二博士に心より感謝申し上げます。

Publication list

主著論文

- 1) "Direct observation of Marangoni convection-induced oscillation at silicon melt surface", K. Onuma, M. Sumiji, S. Nakamura and T. Hibiya, Appl. Phys. Letters Vol. 74 (1999) 3570.
- 2) "Optical measurement of resonant oscillation and Marangoni convection-induced oscillation in a molten silicon surface", M. Sumiji, S. Nakamura, K. Onuma and T. Hibiya, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 39 (2000) 3688.
- 3) "Optical observation of solid-melt interface fluctuation due to Marangoni flow in a silicon liquid bridge", M. Sumiji, S. Nakamura, T. Azami and T. Hibiya, J. Crystal Growth 223 (2001) 503.
- 4) "Two-directional observation of solid-melt interface fluctuation induced by Marangoni flow in a silicon liquid bridge", M. Sumiji, S. Nakamura and T. Hibiya, J. Crystal Growth 235 (2002) 55.

国際学会 proceedings

- 1) "Observation of surface oscillation in a molten silicon column using Moire interferometry", M. Sumiji, K. Onuma, S. Nakamura, N. Imaishi and T. Hibiya, Proc. SPIE Vol. 3792 (1999) pp.323-331.
- 2) "Marangoni flow of molten silicon", T. Hibiya, S. Nakamura, T. Azami, M. Sumiji, N. Imaishi, K. Mukai, K. Onuma and S. Yoda, 50th International Astronautical Congress, Amsterdam, the Netherlands, September 1999. Acta Astronautica, vol.48, (2001) 71-78.
- 3) "The Effect of Oxygen Partial Pressure on Surface Tension and Thermocapillary Flow of Molten Silicon", T. Hibiya, K. Mukai, T. Azami, S. Nakamura and M. Sumiji, First International Symposium on Microgravity Research and Applications in Physical Sciences and

Biotechnology, Sorrento Italy, September 2000, pp.389-394.

- 4) "Marangoni Flow of Molten Silicon and Crystal Growth", T. Hibiya, S. Nakamura, T. Azami, K. Mukai and M. Sumiji, Proc. 2000 IAMS International Seminar: Thermal Design and Management for Electronic Equipment and Material Processing, October 10 and 11, 2000, Kyushu University, Japan, pp.122 - 129.
- 5) "Non-contact Diagnostic Techniques for Surface-Tension-Driven Flow at Molten Silicon Surface", T. Hibiya, T. Azami, M. Sumiji and S. Nakamura, 2nd Pan-Pacific Basin Workshop on Microgravity, Pasadena USA, May 2001 CD-ROM.
- 6) "In-situ Observation of Surface Behavior of Molten Silicon: Marangoni Flow and its Instability", T. Hibiya, T. Azami, M. Sumiji and S. Nakamura, 13th International Conference on Crystal Growth, Kyoto, July 2001, in press.