シリコン単結晶製造時における
マランゴニ効果

柿 本 浩 一*

1. はじめに

情報ハイウェーに代表される高速大容量通信システムの構築がめざましいほど進展している。例えば情報共有システムである Mosaic や WWW(World Wide Web)等に対しては、現在高速メモリーの需要が増加している。今後、さらに動画等のデータ転送および処理の需要増加を考えると、さらに高速大容量の電子デバイス、特に超高速中央演算処理装置(MPU)や、パソコンや EWS(Engineering Work Station)の主記憶となる大容量高速アクセスメモリー(Dynamic Random Access Memory, DRAM)の実現が期待されている。また、エネルギー消費の抑制の観点からインバーターによる電力制御の需要も増加している。最近では、インテリジェントパワー IC に代表されるように、電力用サイリスター(SCR)または GTOSCR(Gate Turn Off SCR)に付随してゲート制御用 IC が同一の基板に作成される、いわゆる複合型の電力用 IC の性能改善も要求されている。

この高速大容量デバイスと電力用デバイスの両方の要求に必要なことは、デバイスを作成する基板の不純物濃度を精密に制御することである。すなわち、これらの電子デバイスは、そのほとんどがシリコンのウェーハ上に作成されており、このウェーハの品質により電子デバイスの特性が左右されるといっても過言ではない。ウェーハの品質を決定する不純物濃度は、シリコン単結晶育成時におけるシリコン融液の流動、特にその不安定性に起因するものであると考えられている。この融液流動の不安定性を決定する要因の一つとしてマランゴニ対流が挙げられる。

本解説では、半導体デバイスの基板となるシリコンインゴットの製造過程において、マランゴニ効果がこのプロセスにいかに関与しているかについて概観する。

2. シリコン単結晶製造プロセス

シリコンに代表される半導体の製造では、現在は主に図 1⁽¹⁾と図 2⁽²⁾に示すようなチョクラスキー法とフローティングゾーン法の 2 つの方法が採用されている。まず、このシステムについて説明する。

(1) チョクラスキー法(Cz 法)

チョクラスキー法では、まず原料となるシリコン融液を不活性ガスであるアルゴンガス雰囲気中で石英のつぼ中にて溶融する。次に、融液の自由表面に種結晶となる固体を接触させ、徐々に上方に移動させることにより円柱状の結晶を作成する。このときに融液と、つぼ、アルゴンガスおよび結晶との間に界面が形成される。マランゴニ効果が顕著となる気液界面は、液体表面のかなりの部分を占めており、シリコン製造時においてもマランゴニ効果は顕著となることが容易

図1 シリコン単結晶成長に用いられるチョクラスキー法。

* NEC 基礎研究所研究専門課長(〒305 つくば市御幸が丘34)

Marangoni Effect in Silicon Single Crystal Growth Process; Koichi Kakimoto(Fundamental Research Laboratories, NEC Corporation, Tsukuba)

Keywords: silicon, Marangoni, surface tension, Czochralski, Floating zone

1994年12月22日受理

図2 シリコン単結晶成長に用いられるフローティングゾーン法。

に予想される。このように、シリコン単結晶製造過程においてはシリコン融液を固化させる、いわゆる1次相転移を利用しているために融液中に温度勾配を設ける必要がある。したがって、融液表面にも温度差が存在し、これによるマランゴニ対流が発生する可能性がある。

この方法は主に DRAM 用基板の製造に用いられている。これは、シリコン融液中に溶解した石英が結晶中に取り込まれ、この酸素がデバイス作成時における不純物のゲッター中心となり、デバイス作成領域である結晶表面を清浄化するためである。

(2) フローティングゾーン法(Fz 法)

フローティングゾーン法では、図2に示すように原料となる多結晶シリコンを上部から供給し、高い周波数の電磁波を多結晶と単結晶の間に形成した融液に吸収させることにより加熱融解する。この融液の下方を冷却して単結晶を育成する方法がフローティングゾーン法である。この方法では自由表面が形成されるために、チョクラルスキー法と同様にマランゴニ効果が顕著となることが予想される。

この方法では、石英るつぼを使用しない方法であるために、結晶中に酸素が混入しにくい。このため、大電力用デバイスすなわち SCR や GTO などの基板等に利用される。この理由は、SCR や GTOSCR 等の大電力用デバイスが半導体中の電子の雪崩現象を利用しているために、不純物の析出物の周囲で電場分布に不均一が生じ一定の雪崩降伏特性を得ることが不可能となるためである。すなわち結晶のバルクの性質を利用しているために、結晶全体の純度を向上させる必要がある。このような理由で不純物濃度、特に酸素濃度の低減が重要となってきた。

3. 固気液界面におけるマランゴニ効果

実際の結晶を製造する場合、図3⁽³⁾に示すようにるつぼ(固体)と融液(液体)とアルゴンガス(気体)の界面にて石英るつぼの局所的な侵食が観測される。この現象の起源については完全ではないが次のように理解されている。シリコン融液と石英るつぼが式(1)で示されるような反応を示し、シリコン融液の自由表面に酸素濃度の分布が生じる。また、シリコン融液に溶解した酸素は気液界面から蒸気圧の高い SiO としてアルゴンガス中に蒸発する。このために、この酸素濃度分布によっても気液界面に酸素濃度の分布が生じ表面張力

図3 気固液(Ar ガス-石英-シリコン融液)界面の侵食概念図。

流が生じる⁽³⁾。

Chaney ら⁽⁴⁾も石英棒を用いた溶解実験で同様の現象を観測している。干川ら⁽³⁾は図4に示すように石英るつぼの溶解速度の温度依存性を測定し、るつぼ温度が1723 K から1783 K へ増加した場合に石英のシリコン融液への溶解量は約4倍に増加していることを実験的に示している。

以上紹介したことは、濃度勾配に起因する表面張力対流による説明であるが、第2節で示したように、温度分布に起因するマランゴニ効果も存在すると考えられる。るつぼと融液とアルゴンガスの界面における温度分布は、その局所分布の測定が困難であるために、結晶製造炉内の輻射、伝導、対流の熱輸送をすべて考慮したいわゆる総合伝熱解析により推測することが可能である。図5の(a)と(b)には、シリコン結晶製造炉内の温度分布と、その融液部分の拡大図を示す。これより、るつぼと融液とアルゴンガスの界面近傍には、他の自由表面の部分よりも局所的に大きな温度分布を持つこと

図4 石英のシリコン融液との接触面積に対する溶解速度(パラメータは温度)。

図5 シリコン結晶育成炉内の温度分布。(a)炉全体、
(b)融液と結晶の界面付近の拡大図。

が予想される。このために、るつぽと融液とアルゴンガスの界面にて局所的に表面張力対流が促進され、石英るつぽの侵食が促進されると考えられている。ここで、濃度差によるマランゴニ対流を理解するためには、シリコン融液表面の酸素濃度分布も同時に必要となってくる。したがって、式(1)の化学反応も考慮した総合伝熱解析が必要となってくるであろう。

この問題は、シリコン結晶の育成速度を増加させて単位時間当たりの結晶製造のスループットを増加する意味からも非常に重要な問題である。結晶の育成速度を増加させていくと融液表面の端部、すなわちるつぽと融液とアルゴンガスの界面での温度低下が生じ、この部分より結晶化が生じ単結晶の育成が制限される。このために、このるつぽと融液とアルゴンガスの界面付近の温度分布と酸素濃度分布を理解し制御することは、実用上からも非常に重要な問題である。

4. 気液界面におけるマランゴニ効果

(1) 温度差によるマランゴニ効果

気液界面で生じると考えられるマランゴニ効果は、第2節と第3節で示したように主に温度差と濃度差の2つの場の不均一により生じると考えられる。まず、前者について現在までの研究結果を紹介する。

シリコン結晶成長を開始する直前、すなわちシリコン融液を作成した後にシリコン融液表面を観測すると、るつぽの回転数が 0 s^{-1} の場合は融液の表面に時間依存性を持つ黒色のネットワーク構造、 0.017 s^{-1} の場合にはあまり時間依存性

を持たない放射状のパターン、すなわちスポークパターンが黒い模様として視認できることが報告されている⁽⁵⁾。この現象は、回転による半径方向の流速が運動量保存則により減少しているために、自然対流が抑制され対流が安定化しているものと考えられるが、詳細については定常流と乱流の中間の対流構造を記述できる数値計算アルゴリズムの開発を待たねばならない。

この融液表面に形成される黒い模様の成因については明らかではないが、2色温度計により融液表面の温度分布を測定した結果、周囲に対して肉眼で黒色に見える場所は融液温度が低くなっていることが確認されている⁽⁵⁾。

最近、3次元の融液対流の数値計算によりスポークパターンの成因の研究が行われている⁽⁶⁾。融液の対流現象を有限差分法により離散化し、融液の速度分布および温度分布を求めた。その結果得られたシリコン融液の表面には、温度の境界条件を軸対称に仮定しているにもかかわらず、図6に示すような非軸対称の温度分布が現れる。この温度分布は、無次元解析の結果等から基本的にはベナールセルにより形成されることがわかっている⁽⁶⁾。ベナールセルは、主に温度分布に基づくレーリー・ベナール不安定と、表面張力分布に基づくマランゴニ・ベナール不安定により発生する。この両方の対流を決定する要因は、気液界面における温度分布と不純物分布である。

シリコン結晶育成の場合、その融点は 1685 K と高温であるために融液表面からの輻射による放熱が顕著となる。このために融液表面の温度が内部よりも低下し、密度の観点から不安定となる。これがレーリー・ベナール不安定である。一

図6 3次元数値計算により求めたシリコン融液表面の温度分布。A-C(高温部), A-B(低温部)。

方、マランゴニ・ベナール対流は融液の表面張力の温度勾配が負であれば、融液表面が内部よりも低温である場合に生じることが明らかになっている。

以上述べたように、シリコン融液表面の非対称温度分布はレーリー・ベナール不安定とマランゴニ・ベナール不安定の2つの要因が考えられる。特にマランゴニ・ベナール不安定の影響を明らかにするには、融液の表面張力の正確な温度依存性を求める必要がある。特にチョコラルスキーの場合、シリコン融液中に約 10^{24} m^{-3} 程度の原子状の酸素が溶解しており、表面張力の温度依存性の不純物濃度依存性も問題となってくるであろう。

(2) 濃度差によるマランゴニ効果

第4.(1)節で紹介したように、マランゴニ対流は不純物の濃度分布によっても誘起される。したがって、前述のようにシリコン結晶製造の途中で融液に石英のつばから溶解した酸素が不均一に分布する場合、特に融液表面においてはマランゴニ対流が支配的となる。そこで、融液表面の酸素濃度の空間分布に関する知見を得ることは非常に重要でしかもチャレンジングなテーマであると考ええる。

最近、ミューラーら⁽⁷⁾は酸素センサーを使用してチョコラルスキー法におけるシリコン融液中の酸素濃度の測定を試みている。図7と図8にはそれぞれ測定装置のスケッチおよび原理を示した。装置はCaO安定化Zirconiaと金属酸化物、およびカーボン電極から構成されている。この方法においては、シリコン中の酸素分圧と酸素イオン伝導体を介して参照電極の酸素分圧との間に式(2)により記述できる自由エネルギーの差が生じ、これに起因する電位差が発生する。

$$U_{\text{emf}} = RT/F \ln \left((p_e^{1/4} + p_{\text{O}_2(\text{ref})}^{1/4}) / (p_e^{1/4} + p_{\text{O}_2(\text{melt})}^{1/4}) \right) \quad (2)$$

ただし、 U_{emf} , R , T , F , p_e , $p_{\text{O}_2(\text{ref})}$, $p_{\text{O}_2(\text{melt})}$ はそれぞれ電位差、ガス定数、絶対温度、ファラデー定数、電子伝導における効果、参照電極の酸素分圧、およびシリコン融液中の酸素分圧

図7 シリコン融液中の酸素濃度測定装置の概念図。熱電対も同時に示した。

図8 シリコン融液中の酸素濃度測定装置の原理図。参照電極とシリコン融液との電位差を測定することにより酸素濃度が測定できる。

である。この電位差を測定することにより、シリコン融液中の酸素濃度が測定可能となる。ただし、シリコン中の酸素濃度の絶対値を求めるには、式(3)の自由エネルギー差の温度依存性のデータが必要である。現在までに、複数のデータが報告されているが、実験条件を考慮した検討が必要であろう。

$$\text{O}_2 = 2\text{O}_{\text{melt}} \quad (3)$$

実際に、10 kg のシリコン融液を作成し、るつば壁付近の酸素濃度のるつば回転数依存性を調べた結果を図9⁽⁷⁾に示す。るつば壁付近と融液中心の酸素濃度の差は、回転数の増

図9 シリコン融液の中心と端の酸素濃度差 $\Delta C_O = C_O - C_O^0$ のるつば回転数依存性。

加に対して増加することが実験的に示されている。この結果は、るつぼの回転数が増加するにしたがって半径方向の融液の速度が減少するために、半径方向の酸素濃度の分布が大きくなったためと考えられる。一方、前節で紹介したように、半径方向の酸素濃度の分布が大きくなると濃度勾配によるマランゴニ対流が促進されることが予想されるために、温度差と濃度差のマランゴニ対流の競争関係を議論する必要がある。

このシリコン融液中の酸素濃度の直接測定に関する研究は現時点でまだその端緒についた状態であるために、今後さらに定量的な議論と、より空間分解能の良い酸素センサーの開発が待たれる。このように研究が展開され、実際の酸素濃度を実験的に明らかにでき、マランゴニ対流を定量的に議論できる時が近いように考える。

また、酸素濃度に限らず半導体デバイスの電気的特性を抑制するための原料となるリンやアンチモンの不純物分布による表面張力の空間分布が生じ、マランゴニ対流が生じる可能性があり、今後の研究の展開が待たれる。

5. マランゴニ現象が固液界面に与える影響

固液界面の形状や不純物分布の不均一性にマランゴニ効果が影響を与える例としては、微小重力下で行った半導体結晶成長の実験がある。現在までに注目される実験としては、Cröll ら⁽⁸⁾と Müller⁽⁹⁾の2グループが行ったロケットを用いた実験がある。Müller ら⁽⁹⁾は、ミラー炉を用いたフローティングゾーンにより GaAs の結晶成長実験を行い、微小重力下においてもマランゴニ対流の不安定現象によるストリーションが発生することを確認している。この時の結晶成長速度 $33 \mu\text{m/s}$ を考慮すると、温度振動の周期は 0.5 Hz から 1.2 Hz であることがわかった⁽⁹⁾。このように、運動量拡散率と熱拡散率の比、すなわちプラントル数が 0.01 のオーダーである半導体融液の液注において温度変動が発生することは、対流現象の基礎的知見を得るのみならず応用上からも非常に興味深い現象である。Müller らは次の2つの仮説を示していた。(1) 2次元軸対称の対流解析を行った結果、上下に2つの渦が発生し、その流れの強さが交互に成長減衰する形の振動形態を得た。この振動形態は、2次元軸対称の厳しい仮定に起因する可能性があり、この振動形態が実際の対流を再現しているかは不明である。(2) 非軸対称の渦が軸を中心に回転し、いわゆるトラベリングウェーブと称される波が周方向に伝搬しているためであると推測していた。実際に発生する振動型マランゴニ対流は、(2)に示した形態が実験的にも数値計算においても観測されている⁽¹⁰⁾。しかし、この非軸対称の渦の発生および周方向の伝搬のメカニズムについては解明されてはおらず、今後の研究が待たれる。

また、Cröll ら⁽⁸⁾はフローティングゾーンを用いてシリコン結晶成長実験を微小重力下で行い、結晶中に生じた不純物

の不均一性による縞の間隔から、融液対流には約 2 Hz の温度変動が生じていたことを明らかにした。また、シリコン融液表面上に酸化膜を形成させ、自由表面を無くした状況下において結晶成長させ、その不純物分布を調べてみると、上述の不純物分布の不均一が観測されないことを報告している。

以上の実験結果から、結晶成長中に融液表面が存在するとマランゴニ対流が発生し、しかも固液界面の温度場が振動しているために結晶中に不純物分布の不均一が生じたと考えられる。このように、マランゴニ対流は自由表面で生じるが、その影響は固液界面にまでも影響を与えていることがわかる。このような観点から、実用上もマランゴニ対流を精密に制御する必要があることがわかる。

6. 物 性 定 数

シリコン製造プロセスで生じるマランゴニ対流を発生させる要因としては、表面張力の温度依存性と不純物濃度依存性を考える必要がある。まず、実験的なアプローチについて紹介する。

現在、シリコン融液の表面張力を正確に測定する試みが複数の研究機関で行われている。測定方法としては、セシルドロップ、円環法、そして電磁力によるレヴィテーション法が試みられている。特にセシルドロップ法を用いた手法では、シリコンの表面張力の温度依存性(図10)と酸素分圧依存性(図11)を酸素濃度をモニターしながら測定している⁽¹¹⁾。このデータから、酸素の分圧が大きくなると表面張力が小さくなることがわかる。今後、これらのデータを用いたシリコン融液対流の数値計算が行われ、融液対流の3次元構造の詳細が明らかにされると信ずる。また、これらの結果は製造プロセスへのフィードバックに貢献するのみならず、低ブラ

図10 シリコンの表面張力の温度依存性。

図11 シリコンの表面張力の酸素分圧依存性.

ントル数流体の対流構造とその不安定性を詳細に議論することができるであろう. この流体力学の立場からも重要な知見が得られることであろう.

一方, 実験のみならず分子シミュレーションの立場からシリコン融液の表面張力を求めた Wang ら⁽¹²⁾の例がある. Wang らはスラブ状の液体のモデルを作成し, 経験的なポテンシャルである Stillinger-Weber ポテンシャルとモンテカルロ法を用いて表面張力の推算を行っている. ここで表面張力は, 理想のバルク液体とスラブ液体との単位表面積当たりの全エネルギー差として求めている. 現在までに報告されたシミュレーションでは, 未だ電子状態を加味しておらず, 今後自由電子の効果を組込んでシミュレーションを展開し, 自由電子が表面張力にあたえる影響を知ることが重要である.

最後に, 実際に種々の表面張力勾配の値を用いてシリコン融液対流の変化を数値計算により求めた例⁽¹³⁾を示す. 図12に示すように, 表面張力勾配の値が異なるとシリコン融液の対流は大きく変化する. これらの結果から, 正確な物性定数を得ることは融液対流を正確に理解し, 結果として非常に正確に制御された対流で制御された不純物濃度を持つ結晶が得られることが期待できる.

7. ま と め

以上述べてきたように, シリコンの製造プロセスにおいてもマランゴニ効果はいろいろな所で観測される. さらに, マランゴニ効果は結晶品質に対しても大きな影響を与えていることから, 今後この研究が益々発展していき, 学問的にも実用上もさらにインパクトのある研究テーマとなるであろう. また, これらの現象が定性的な議論からより定量的な議論へと発展することにより, さらに詳細な現象の理解が行われ実際のプロセス制御に大きく貢献していくであろう.

図12 シリコン融液対流の表面張力勾配依存性.
(a) $\partial\sigma/\partial T=0.43 \times 10^{-3}$ N/m, (b) $\partial\sigma/\partial T=0.104 \times 10^{-3}$ N/m.

文 献

- (1) 渡辺匡人, 柿本浩一, 江口 実, 日比谷孟俊: 電子材料工業調査会, (1993), 45.
- (2) H. Riemann, A. Ludge, K. Bottcher, H.-J. Rost, B. Hallmann, W. Schroder, W. Hensel and B. Schleusener: *Semiconductor Silicon*, The Electrochemical Society, (1994), 111.
- (3) 干川圭吾: 学位論文, (1969), 30.
- (4) R. E. Chaney and C. J. Varker: *J. Crystal Growth*, **33**(1976), 188.
- (5) 山岸浩利, 布施川 泉: 日本結晶成長学会, **17**(1990), 304.
- (6) K.-W. Yi, K. Kakimoto, M. Eguchi, M. Watanabe, T. Shyo and T. Hibiya: *J. Crystal Growth*, **144**(1994), 20.
- (7) A. Seidl, R. Marten and G. Müller: *J. Electrochem. Soc.*, **141**(1994), 2564.
- (8) A. Cröll, W. Müller-Sebert and R. Nitsche: *Mat. Res. Bull.*, **24**(1989), 995.
- (9) G. Müller and R. Rupp: *Crystal Properties and Preparation*, **35**(1991), 138.
- (10) A. Hirata, S. Nishizawa, N. Imaishi, S. Yasuhiro, S. Yoda and K. Kawasaki: *J. Jpn. Soc. Microgravity Appl.*, **10**(1993), 241.
- (11) 向井楠宏: 熱物性分科会, IN SPACE, (1994).
- (12) Z. Q. Wang and D. Stroud: *Phys. Rev.*, **B38**(1988), 1384.
- (13) W. E. Langlois: *J. Crystal Growth*, **56**(1982), 15.