木村融液動態プロジェクトの研究成果

目次

1.　シリコン密度の融点近傍での異常現象の発見・・・・・・・・・・・・・・・　2

2.　高温融液の表面張力測定技術・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　5

3.　ルツボ内の対流シミュレーションの開発及び応用・・・・・・・・・・・・　7

4.　温度測定によるルツボ内シリコン融液対流構造の解析・・・・・・・・・・　9

5.　アンチモン添加シリコン融液及び結晶の酸素輸送機構の解明・・・・・・　１１

6.　結晶成長界面の凍結法の開発・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　１４

7.　融液の熱履歴制御による高品質半導体結晶の成長技術・・・・・・・・・・　１６

8.　高温融液の光学特性測定技術・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　１７

9.　高温融液の伝導度測定技術・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　１９

10. X 線吸収微細構造の解析(EXAFS)によるシリコン融液構造を解析・・・・　２１

11. エネルギー分散型 X 線回折(EDXD)法による高温融液構造の解析・・・・　２３

12. 分子動力学法による融液構造モデルの提案・・・・・・・・・・・・・・・　２４

13. 酸化物融液の物性測定技術・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　２５

14. 半導体粒界での融液挙動の解明・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　２７

1.　シリコン密度の融点近傍での異常現象の発見

シリコン融液密度の高精度測定法の開発に成功。結晶成長における固液界面の温度に近い温度領域での融液密度挙動を解明

研究成果の概要

1）表面張力による誤差を排除できる二重測定子アルキメデス法を開発し、高温半導体融液密度を迅速かつ高精度に測定する手法を確立した。

2）高純度シリコン融液の密度の温度依存性が、凝固点近傍で急激に変化することを発見した(密度異常)。

3）ボロン添加融液では密度異常があるが、ガリウム、アンチモン及び水素添加融液では密度異常が無いことを確認した。

（図 1、図 2、図 3）

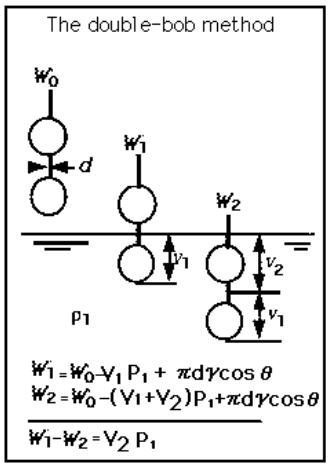

図 1　二重測定子アルキメデス法の原理

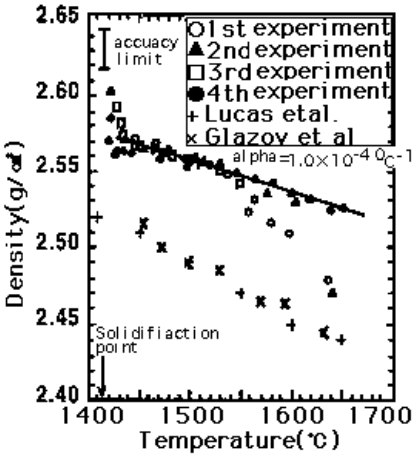

図 2　高純度シリコン融液密度の温度依存性

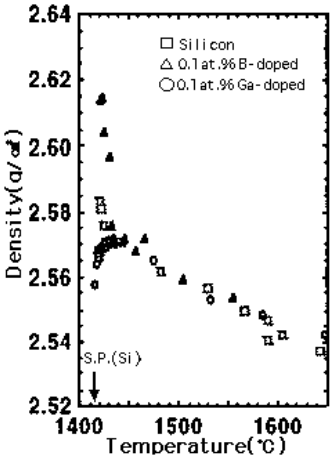

図 3　不純物添加シリコン融液の密度の温度依存性

成果展開可能なシーズ、用途等

1）密度異常を考慮した計算機シミュレーションによる、融液流動の高精度予測

2）密度測定法と不純物添加を利用した融液挙動制御

特許出願

1）液体密度測定子

特　　願：6 平 4-317900(平成 4 年 11 月 2 日)

出　願　人：新技術事業団、三菱マテリアル(株)、(株)東芝

請求の概要：従来のアルキメデス法では誤差の大きかった、測定子より比重の大きな液体や濡れ性の悪い液体の密度を表面張力の影響無しに高精度で測定する方法と装置。

2）融液の対流を制御した単結晶の引き上げ方法及び装置

特　　願：特願:平 5-069926(平成 5 年 3 月 29 日)

出　願　人：新技術事業団、三菱マテリアル(株)、(株)東芝

請求の概要：融液の対流状態を判別し、一定の対流状態が得られるように引き上げ条件を制御することによって品質安定性に優れた単結晶を得る方法。

3）単結晶引上げ方法及び装置

特　　願：平 5-069925(平成 5 年 3 月 29 日)

出　願　人：新技術事業団、三菱マテリアル(株)、(株)東芝

請求の概要：密度変動から融液の安定度を推定し、短時間で単結晶の引上げを開始することを可能とし、高品質の単結晶を高い歩留りで得る方法。

4）単結晶引上げ方法

特　　願：平 5-171314(平成 5 年 7 月 12 日)

出　願　人：新技術事業団、三菱マテリアル(株)、(株)東芝

請求の概要：融液の安定状態を密度変化から推定し、Si 融液全体の温度管理を行い、結晶欠陥の無い高品質単結晶を融液から引き上げる方法。

5）単結晶引上げ方法

特　　願：平 5-171315(平成 5 年 7 月 12 日)

出　願　人：新技術事業団、三菱マテリアル(株)、(株)東芝

請求の概要：請求の概要:融液を安定化させる温度履歴を与えることにより、融液構造等に起因する結晶欠陥の無い高品質単結晶を融液から引き上げる方法。

6）温度変動を制御することによる Si 単結晶育成方法(1)

特　　願：平 7-91430(平成 7 年 3 月 24 日)

出　願　人：新技術事業団、住友シチックス(株)、東芝セラミックス(株)、コマツ電子金属(株)、三菱マテリアル(株)、新日本製鐵(株)

請求の概要：結晶成長の界面近傍における温度変動を抑制する不純物を添加し、成長方向の不純物濃度が均一になる単結晶育成方法。

7）温度変動を制御することによる Si 単結晶育成方法(2)

特　　願：特願:平 7-91431(平成 7 年 3 月 24 日)

出　願　人：新技術事業団、住友シチックス(株)、東芝セラミックス(株)、コマツ電子金属(株)、三菱マテリアル(株)、新日本製鐵(株)

請求の概要：結晶成長の界面近傍における融液の熱膨張係数を大きくする不純物を添加し、半径方向の不純物濃度を均一にした単結晶育成方法。

報告書他

1) H.Sasaki, E.Tokizaki, K.Terashima and S.Kimura: Density Measurement of Molten Silicon by an Improved Archimedian Method, J.Cryst.Growth, Vol.139, p.225-230(1994)

2) H.Sasaki, E.Tokizaki, K.Terashima and S.Kimura: Density Variation of Molten Silicon Measured by an Improved Archimedian Method, Jpn.J.Appl.Phys., Vol.33, p.3803-3807(1994)
3) S.Kawanishi, H.Sasaki, S.Takeda, K.Terashima and S.Kimura: Effect of Gallium Addition on Density Variation of Molten Silicon, Jpn.J.Appl.Phys., Vol.34, p.482-483(1995) 【Short Note】
4) S.Kawanishi, H.Sasaki, K.Terashima and S.Kimura: Effect of Impurity Doping on Density Anomalies in Molten Silicon, Jpn.J.Appl.Phys., Vol.34, p.L1509-1512(1995)
5) A.Ikari, H.Sasaki, E.Tokizaki, K.Terashima and S.Kimura: Influence of atmosphere on the molten silicon density, Jpn.J.Appl.Phys., Vol.34, p.L1017-1019(1995)
6) K.Izunome, H.Sasaki, S.Togawa, K.Terashima and S.Kimura: Effect of Antimony Addition on the Density of Molten Silicon, Jpn.J.Appl.Phys., submitted

〔研究者名〕佐々木　斉、時崎　栄治、川西　荘六、碇　敦、泉妻　宏治、寺嶋　一高

2.　高温融液の表面張力測定技術

シリコン融液の表面張力ならびに粘性係数の測定手法を開発。各物性値の高精度測定に成功。

研究成果の概要

1）原理の異なる 3 つの方法(リング法、静滴法、懸滴振動法)で表面張力の温度依存性を測定することに成功した。

2）表面張力の温度依存性が、凝固点近傍の温度領域で異常挙動を示すことを発見した。

3）表面張力の酸素濃度依存性を解明した。

4）回転振動法により、粘性係数が凝固点近傍の温度領域で、温度低下と共に急上昇することを確認した。

（図 1、図 2、図 3）

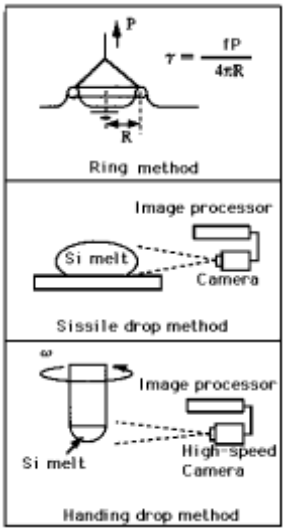

図 1　シリコン融液表面張力の測定方法

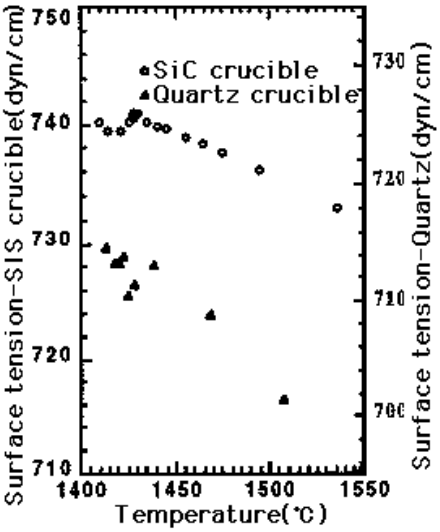

図 2　シリコン融液の表面張力の温度依存性

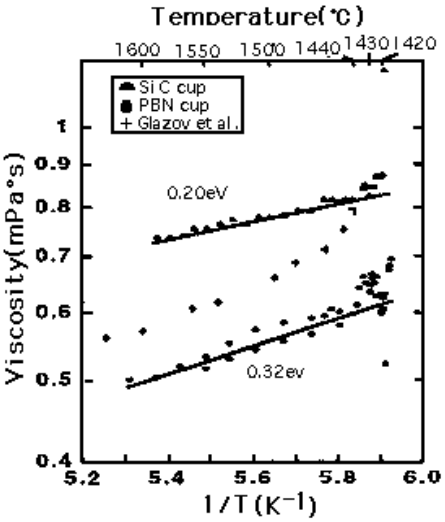

図 3　シリコン融液粘性係数の温度依存性

成果展開可能なシーズ、用途等

1）表面張力測定による酸素濃度制御

特許出願

1）単結晶引上げ方法

特　　願：6-046994(平成 6 年 3 月 17 日)

出　願　人：新技術事業団、三菱マテリアル(株)、三井金属鉱業(株)、(株)東芝

請求の概要：融液動態や酸素濃度と密接に関係のある表面張力を制御することにより、一定した品質の単結晶を引き上げる方法。

報告書他

1) Y.Anzai, S.Kimura, T.Sawada, T.Rudolph and K.Shigematsu: DMeasurement of density, viscosity and surface tension of molten lithium niobite, J.Cryst.Growth, Vol.134, p.227-234(1993)

2. H.Sasaki, Y.Anzai, X.Huang, K.Terashima and S.Kimura: Surface Tension Variation of Molten Silicon Measured by the Ring Method, Jpn.J.Appl.Phys., Vol.34, p.414-418(1995)

3. S-I.Chung, K.Izunome, A.Yokotani and S.Kimura: Estimation of Surface Tension of Molten Silicon Using a Dynamic Hanging Drop, Jpn.J.Appl.Phys., Vol.34, p.L631-L634(1995)

4. H.Sasaki, E.Tokizaki, X.Huang, K.Terashima: Temperature Dependence of the Viscosity of Molten Silicon Measured by the Oscillating Cup Method, Jpn.J.Appl.Phys., Vol.34, p.3432-3436(1995)

5. X.Huang, S.Togawa, S-I.Chung, K.Terashima and S.Kimura: Surface Tension of a Si melt: Influence of oxygen partial pressure, J.Cryst.Growth, Vol.156, p.52-58(1995)

〔研究者名〕佐々木　斉、安斎　裕、黄　新明、鄭　翔翼

3.　ルツボ内の対流シミュレーションの開発及び応用

シリコン単結晶育成時の坩堝内融液流れを解析する 2 次元及び 3 次元モデルを開発。融液の対流構造及び融液内の酸素輸送挙動を解明した。

研究成果の概要

1）引き上げ法によるシリコン単結晶育成時の坩堝内流れを解析するために、2 次元直接解法モデル及び 3 次元乱流モデルを開発した。

2）2 次元解析の結果、結晶に取り込まれる酸素はその殆どが坩堝の底部から輸送されていることが明らかとなった。

3）また密度異常を考慮した 3 次元解析の結果から、結晶下部域の流れに強い乱流成分が存在することが明らかになった。このことは酸素輸送に乱流的な流れが大きく寄与していることを示唆している。

（図 1、図 2、図 3）

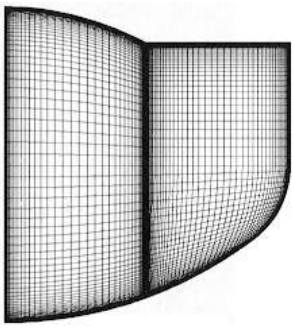

図 1(a)　2 次元解析で用いたグリッド

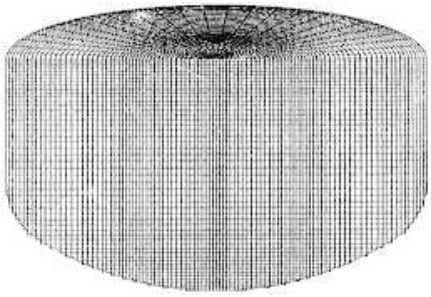

図 1(b)　3 次元解析で用いたグリッド

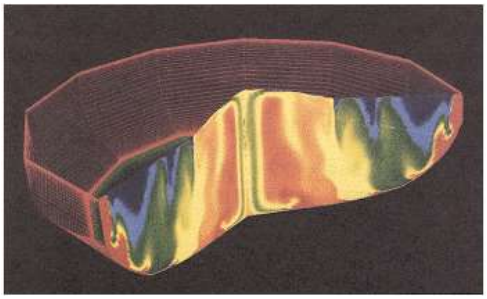

図 2　2 次元モデルによる解析結果(色は酸素濃度、赤いほど高い)

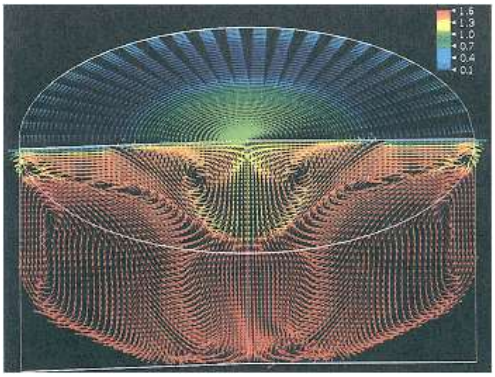

図 3　3 次元モデル解析による流速ベクトル図(色は酸素濃度、赤いほど高い)

成果展開可能なシーズ、用途等

1）炉内温度環境の調整による融液対流構造の制御

2）育成結晶中酸素濃度分布調整

特許出願

1）対流制御機能を持つルツボ及び単結晶育成方法

特　　願：6-096966(平成 6 年 4 月 11 日)

出　願　人：新技術事業団、コマツ電子金属(株)、東芝セラミックス(株)、住友シチックス(株)、(株)東芝

請求の概要：融液内部に生じる対流をルツボの回転によって調整し、一定品質の単結晶を引き上げる方法。

2）　3 次元流動解析方法

特　　願：平成 8 年出願予定

出　願　人：新技術事業団、東芝セラミックス(株)、コマツ電子金属(株)、住友シチックス(株)、三菱マテリアル(株)、新日本製鐵(株)、住友金属工業(株)

請求の概要：

報告書他

1) S.Togawa, X.Huang, K.Izunome, K.Terashima and S.Kimura: Oxygen transport analysis in Czochralski silicon melt by considering the Oxygen evaporation from the melt surface, J.Cryst.Growth, Vol.148 70-78(1995)

2) S.Togawa, Y.Shiraishi, K.Terashima and S.Kimura: Oxygen transport mechanism in Czochralski silicon melt: I. The whole bulk melt, J.Electrochem.Soc., in press

3) S.Togawa, Y.Shiraishi, K.Terashima and S.Kimura: Oxygen transport mechanism in Czochralski silicon melt: II. Vicinity of growth interface, J.Electrochem.Soc., Vol.142, p.2844-2848(1995)

4) S.Togawa, K.Izunome, S.Kawanishi, S-I.Chung, K.Terashima, S.Kimura: Oxygen transport from a silica crucible in Czochralski silicon growth, J.Cryst.Growth, in press

5) S-I.Chung, S.Togawa, K.Izunome, K.Terashima, and S.Kimura: Oxygen Transport of silicon melt during Czochralski crystal growth related to the density anomaly, J.Cryst.Growth, in press

6) S-I.Chung, S.Togawa, K.Izunome, K.Terashima, and S.Kimura: Flow analysis of silicon melt during Czochralski crystal growth related to the density anomaly, J.Cryst.Growth, in press

〔研究者名〕十河　慎二、鄭　翔翼、白石　裕

4.　温度測定によるルツボ内シリコン融液対流構造の解析

シリコン単結晶育成時の坩堝内に設置した温度センサーからの信号を解析することにより、融液の対流構造を推定。シリコン融液の物性異常が対流構造に影響していることを実証。

研究成果の概要

1）引き上げ法によるシリコン単結晶育成時の坩堝内に設置した温度センサーからの信号を高速サンプリングし、その波形を調べた。波形解析には、高速フーリエ変換及び高速ウェーブレット変換を用いた。

2）得られたスペクトルから、結晶育成下部域の対流構造は層流と乱流の間にある遷移的状況にあることが明らかとなった。

3）このような流動状況には、凝固点付近でおこるシリコン融液の密度異常現象が大きく関与していることを示した。

（図 1、図 2、図 3）

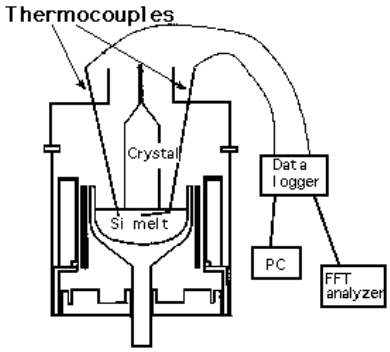

図 1 温度測定システム

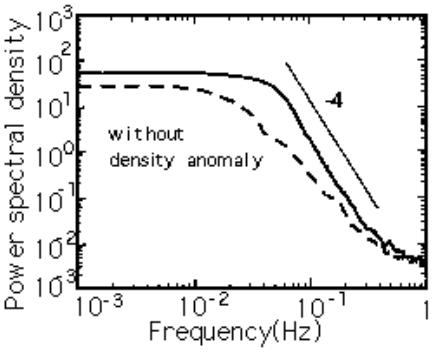

図 2　高速フーリエ変換により得られたパワースペクトル

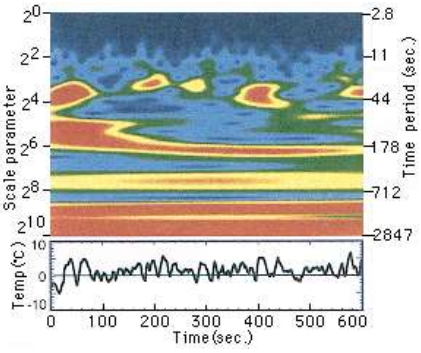

図 3　密度異常がある場合の高速ウェーブレット変換
（下のグラフは得られた温度波形）

成果展開可能なシーズ、用途等

1）融液対流構造の制御による単結晶化率の向上

2）結晶中不純物濃度及び分布の制御

特許出願

1）融液中の対流場を制御した単結晶育成方法

特　　願：特願:7-91432(平成 7 年 3 月 24 日)

出　願　人：新技術事業団、コマツ電子金属(株)、東芝セラミックス(株)、住友シチックス(株)、三菱マテリアル(株)、新日本製鐵(株)

請求の概要：融液中の対流無次元数をソフト乱流領域にするために、ルツボ底の温度を制御し、成長方向に均一な不純物濃度となる単結晶育成方法。

2）坩堝内の渦構造を制御する単結晶育成方法

特　　願：特願:7-91435(平成 7 年 3 月 24 日)

出　願　人：新技術事業団、コマツ電子金属(株)、東芝セラミックス(株)、住友シチックス(株)、三菱マテリアル(株)、新日本製鐵(株)

請求の概要：融液内の渦構造を非安定状態になるように雰囲気ガス等を制御し、安定した品質の単結晶育成方法。

報告書他

1）S.Togawa, S-I.Chung, S.Kawanishi, K.Izunome, K.Terashima and S.Kimura: Density anomaly effect upon silicon melt flow during Czochralski crystal growth (I): under the growth interface, JJ.Cryst.Growth, in press

2）S.Togawa, S-I.Chung, S.Kawanishi, K.Izunome, K.Terashima and S.Kimura: Density anomaly effect upon silicon melt flow during Czochralski crystal growth (II): Time-topical flow structure under the growth interface, J.Cryst.Growth, in press

3）S.Togawa, S-I.Chung, S.Kawanishi, K.Izunome, K.Terashima and S.Kimura: Density anomaly effect upon silicon melt flow during Czochralski crystal growth (III): Below the free surface and periphery of the crystal, J.Cryst.Growth, in press

〔研究者名〕十河　慎二、横谷　篤志、林　義典、鄭　翔翼

5.　アンチモン添加シリコン融液及び結晶の酸素輸送機構の解明

アンチモン添加シリコン結晶での酸素濃度低下は融液表面からの酸素蒸発が主要因であることを確認した。

研究成果の概要

1）チョクラルスキー法シリコン結晶成長系における酸素輸送機構について、(1)石英の溶解速度、(2)融液中の酸素溶解度、(3)酸素の偏析係数及び(4)融液表面からの酸素の蒸発速度の 4 つのパラメーターについて、シリコン融液へのアンチモン添加の影響を定量的に調べた。

2）アンチモン添加シリコン結晶における酸素濃度低下は、融液表面からの酸素蒸発の促進が主要因であることを明らかにした(表 1))。

3）酸素の蒸発が雰囲気圧により変化する(図 1)ことから、結晶成長中の雰囲気圧を調節することにより、結晶中の酸素濃度を制御することが分かった。(図 2)

パラメータ	無添加	高濃度アンチモン添加	アンチモン添加による融液または結晶中の酸素濃度変化
溶解速度	8.3×10^{-8}(g/cm^{2}s)	9.1×10^{-8}(g/cm^{2}s)	↗
	1.55×10^{-6}(g/s)	1.71×10^{-6}(g/s)	
溶解度	2.2×10^{18}(at./cm^3)	8.6×10^{18}(at./cm^3)	↗
偏析係数	about 1	less than 1	↘
蒸発速度	4.1×10^{-7}(g/cm^{2}s)	5.8×10^{-7}(g/cm^{2}s)	↘
	0.3×10^{-6}(g/s)	1.52×10^{-6}(g/s)	

表 1　酸素輸送機構に及ぼす各パラメーターの効果

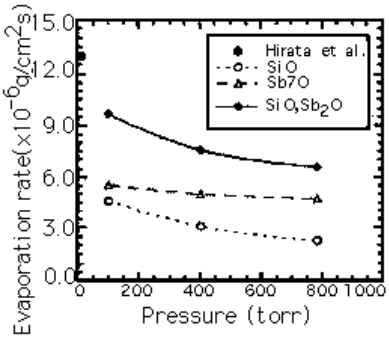

図 1　雰囲気圧と融液表面からの酸素蒸発速度

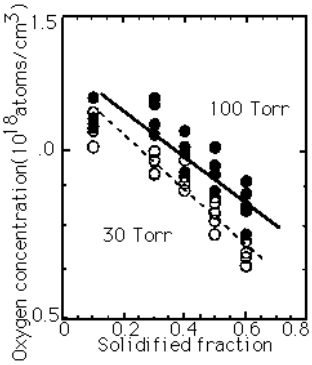

図 2　雰囲気圧と結晶成長方向の酸素濃度

成長展開可能なシーズ、用途等

1）融液表面からの不純物蒸発機構の理解

2）シリコン結晶における酸素濃度の制御技術

特許出願

1）単結晶引上げ用 Si 融液の酸素濃度制御及び方法

特　　願：特願:5-069924(平成 5 年 3 月 29 日)

出　願　人：新技術事業団、三菱マテリアル(株)、(株)東芝

請求の概要：Sb 添加により酸素濃度を高レベルに維持し、この融液から酸素濃度の高い Sb ドープ Si 単結晶を引き上げる方法。

2）単結晶引上げ用 Si 融液の酸素濃度制御方法
特　　願：特願:5-335355(平成 5 年 12 月 28 日)
出　願　人：新技術事業団、(株)東芝、コマツ電子金属(株)、東芝セラミックス(株)
請求の概要：5-7 で優先権主張。
3）酸素濃度を制御した Si 単結晶の引上げ方法
特　　願：5-335356(平成 5 年 12 月 28 日)
出　願　人：新技術事業団、東芝セラミックス(株)、(株)東芝
請求の概要：融液表面の酸素濃度を雰囲気ガスの種類によって調整し、所定の酸素濃度を持つ Si 単結晶を引き上げる方法。
4）酸素濃度を制御した Si 単結晶の引上げ方法
特　　願：特願:5-335357(平成 5 年 12 月 28 日)
出　願　人：新技術事業団、東芝セラミックス(株)、(株)東芝
請求の概要：融液表面の酸素濃度を Ar 雰囲気に配合する希ガスの種類および配合量によって調整し、酸素濃度が高レベルで一定品質の Si 単結晶を引き上げる方法。
5）単結晶引上げ用 Si 融液の調整方法
特　　願：特願:5-335359(平成 5 年 12 月 28 日)
出　願　人：新技術事業団、東芝セラミックス(株)、(株)東芝
請求の概要：5-8 で優先権主張。
6）雰囲気制御により酸素濃度を調整する Si 単結晶の引上げ装置
特　　願：5-335358(平成 5 年 12 月 28 日)
出　願　人：新技術事業団、東芝セラミックス(株)、(株)東芝
請求の概要：融液表面の酸素濃度を雰囲気圧および Ar 雰囲気に配合する希ガスの種類および配合率によって調整し、酸素濃度の高い一定品質の Si 単結晶を引き上げる方法。
7）単結晶引上げ用 Si 融液の酸素濃度制御方法
特　　願：特願:6-145700(平成 6 年 6 月 3 日)
出　願　人：新技術事業団、コマツ電子金属(株)、(株)東芝、東芝セラミックス(株)
請求の概要：融液表面の酸素濃度を雰囲気圧によって調整し、一定品質の Si 単結晶を引き上げる方法。
8）単結晶引上げ用 Si 融液の調整方法
特　　願：特願:6-337351(平成 6 年 12 月 26 日)
出　願　人：新技術事業団、東芝セラミックス(株)、(株)東芝
請求の概要：請求の概要:雰囲気組成および/又は雰囲気圧の制御により酸化物の蒸発を制御し、育成しようとする単結晶の特性に対応した組成を持つ Si 融液を調整する方法。

報告書他

1) X.Huang, K.Terashima, H.Sasaki, E.Tokizaki and S.Kimura: Oxygen Solubilities in Si Melt: Influence of Sb Addition, Jpn.J.Appl.Phys., Vol.32, p.3671-3676(1993)

2) X.Huang, K.Terashima, Y.Anzai, E.Tokizaki, H.Sasaki and S.Kimura: Formation of Interfacial Phases between Silicon and Undoped or Antimony-Doped Silicon Melts, Appl.Phys.Lett., Vol.64, p.2261-2263(1994)

3) X.Huang, K.Terashima, H.Sasaki, E.Tokizaki, Y.Anzai and S.Kimura: Evaporation of Oxygen-Bearing Species from Si Melt and Influence of Sb Addition, Jpn.J.Appl.Phys., Vol.33, p.1717-1722(1994)

4) X.Huang, K.Terashima, E.Tokizaki, H.Sasaki and S.Kimura: Analysis of Deposits Evaporated from Sb-Doped Si Melts, Jpn.J.Appl.Phys., Vol.33, p.3305-3309(1994)

5) X.Huang, K.Terashima, E.Tokizaki, S.Kimura and E.Whitby: Evaporation Rates of Oxides from Undoped and Sb-Doped Si Melts under Atmospheres of Pure Ne, Ar, and Kr, Jpn.J.Appl.Phys., Vol.33, p.3803-3812(1994)

6) X.Huang, K.Terashima, K.Izunome and S.Kimura: Relationship between Different Interfacial Phases and Oxygen Solubility in Silicon Melt, Jpn.J.Appl.Phys., Vol.33, p.L820-L822(1994)

7) X.Huang, K.Terashima, K.Izunome and S.Kimura: Effect of Background Gas Pressure on Evaporation of Oxides from Sb-Doped Si Melt, Jpn.J.Appl.Phys., Vol.33, p.L902-L904(1994)

8) X.Huang, K.Terashima, H.Sasaki, E.Tokizaki and S.Kimura: Influence of Sb doping on oxygen solubility in Si melt, Trans.Mat.Res.Soc.Jpn., Volume 14B p.1293-1296

9) X.Huang, K.Terashima, K.Izunome and S.Kimura: Effect of antimony-doping on oxygen segregation coefficient in silicon crystal growth, J.Cryst.Growth, Vol.149 59-63(1995)

10) X.Huang, K.Terashima, K.Izunome and S.Kimura: Chemical Reaction of Sb Atoms in Si melt, Jpn.J.Appl.Phys., Vol.34, p.1502-1503(1995) [Short note]

11) K.Izunome, X.Huang, S.Togawa, K.Terashima and S.Kimura: Control of oxygen concentration in heavily antimony-doped Czochralski Si crystals by ambient pressure, J.Cryst.Growth, Vol.151, 291-294(1995)

12) K.Izunome, X.Huang, S.Togawa, K.Terashima and S.Kimura: Control of oxygen concentration in heavily antimony-doped Czochralski Si crystals by adjusting ambient pressure, Trans.Mat.Res.Soc., in press (1995)

13) K.Izunome, X.Huang, K.Terashima and S.Kimura: Evaluation of Evaporated Species from Silicon Melt Surface during Antimony-doped Czochralski Si crystal Growth, Jpn.J.Appl.Phys., Vol.34, p.L1635-1637(1995)

〔研究者名〕黄　新明、泉妻　宏治、寺嶋　一高

6.　結晶成長界面の凍結法の開発

ルツボ下部に固体層を有する二層引き上げ法を用いて、育成中の固液界面を結晶直下融液の瞬間急冷凝固に成功。成長界面付近の不純物輸送現象および酸素の偏析過程を直接観察した。

研究成果の概要

1）ルツボ下部に固体層を有する二層引き上げ法を用いて、結晶成長界面付近の融液を瞬時に急冷凍結した。

2）成長界面付近の酸素濃度分布を FTIR 法およびエッチング法によって調べ、表層流とコックラン流による酸素の輸送現象を確認した。

3）結晶中と融液中の酸素濃度不均一の相関を解明した。

4）融液中の酸素濃度不均一要因を除去することにより、酸素の平衡偏析係数の値を見積もった。

（図 1、図 2）

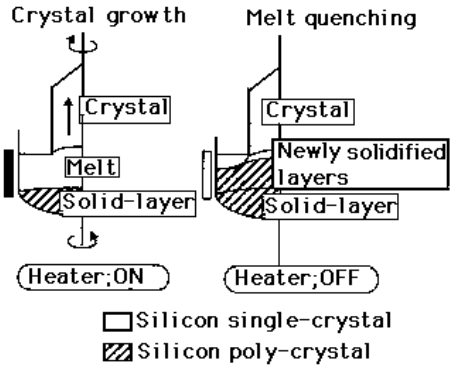

図 1　二層引き上げ法を用いた融液急冷凝固法

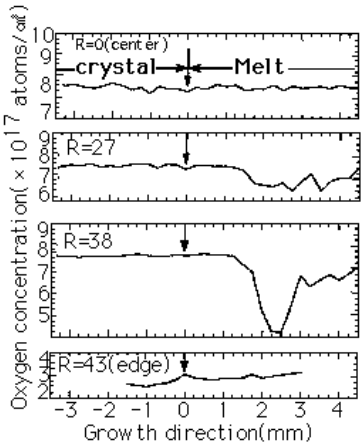

図 2　成長界面付近の酸素濃度分布(結晶回転数:10rpm)

成果展開可能なシーズ、用途等

1）蒸発機構と対流現象の関係の理解

2）添加不純物(ドーパント)の融液中の分布と偏析過程の観察

特許出願

なし

報告書他

1）S.Kawanishi, S.Togawa, K.Izunome, K.Terashima and S.Kimura: Melt Quenching Technique for Direct Observation of Oxygen Transport in the Cz Si Process,

J.Cryst.Growth, Vol.152, p.266-273(1995)
2) S.Kawanishi, S.Togawa, K.Izunome, K.Terashima and S.Kimura: Equilibrium Segregation Coefficient of Oxygen in Czochralski Silicon Crystal Growth, Jpn.J.Appl.Phys., in press
3) S.Kawanishi, S.Togawa, K.Izunome, K.Terashima and S.Kimura: Influence of Surface melt flow or oxygen in homogeneity in Czochralski-grown Silicon single crystal: Studied by double-layered Czochralski(DLCZ) melt quenching technique, Jpn.J.Appl.Phys., Vol.34, p.5885-5890(1995)

〔研究者名〕川西　荘六、十河　慎二、泉妻　宏治

7.　融液の熱履歴制御による高品質半導体結晶の成長技術

結晶育成時の融液の熱履歴を制御することにより、欠陥の少ない高品質なシリコン結晶などの半導体結晶が得られることを明らかにした。

研究成果の概要

1）シリコン融液の密度の測定結果から、融液の密度は溶解後経時変化を示すことが明らかになった。このことは融液の構造が経時変化することを示唆している。

2）この融液の経時変化が結晶成長に与える影響を調べるため、図 1 の様に結晶引き上げ前の融液の熱履歴を変化させて結晶の育成を試みた。

3）その結果、図 2 に示すように融解直後に育成した結晶では大きな結晶欠陥が増加することがわかった。

4）このような融液の熱履歴による結晶欠陥の変化はゲルマニウム結晶中の転位密度においても見いだされた。

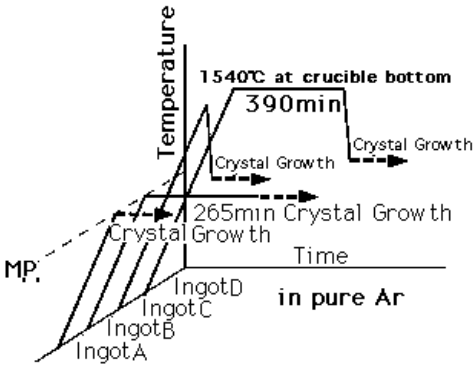

図 1　シリコン融液の熱履歴

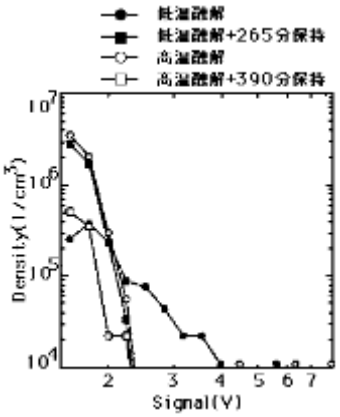

図 2　図 1 の融液から引き上げた結晶中の欠陥の密度とサイズ

成果展開可能なシーズ、用途等

1）他の半導体融液の結晶育成　　2）シリコン結晶中の欠陥低減

特許出願

なし

報告書他

1）時崎　栄治、寺嶋　一高、木村　茂行「ゲルマニウム融液の熱履歴が結晶に与える影響」第 41 回応用物理学関連連合講演会予稿集、No.1,p.28a-Z-7(1994)

2. 碇　敦、泉妻　宏治、十河　慎二、川西　荘六、寺嶋　一高、木村　茂行「結晶成長欠陥の発生に与える Si 融液の熱履歴の影響」第 56 回応用物理学会学術講演会、No.1,p.27a-ST-29(1995)

〔研究者名〕碇　敦、時崎　栄治

8.　高温融液の光学特性測定技術

高温融液の偏光解析を行い、光学特性の測定技術を開発。輻射率、伝導度等の物性値の推定、融液の電子状態の検討などが可能。

研究成果の概要

1）反応性が高く、高温の融液の誘電関数、輻射率を精密に測定するシステムを開発した。

2）融液の熱輻射を測定し、その輻射特性を明らかにした

3）楕円偏光解析を融液に適用し、誘電特性、輻射率、伝導度などの融液の輸送特性を明らかにした。

（図 1、図 2、図 3、図 4）

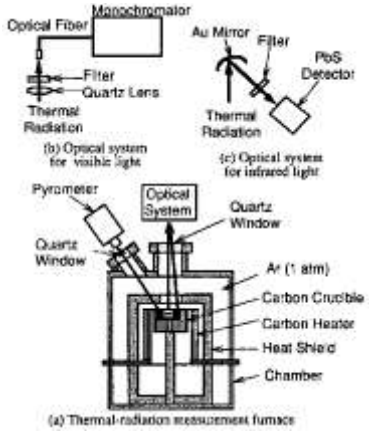

図 1　輻射率測定システム

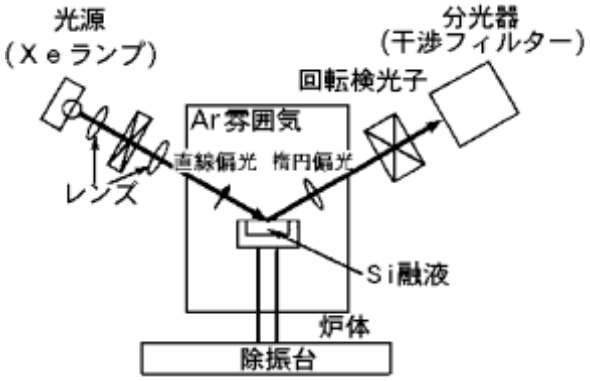

図 2　光学特性測定システム

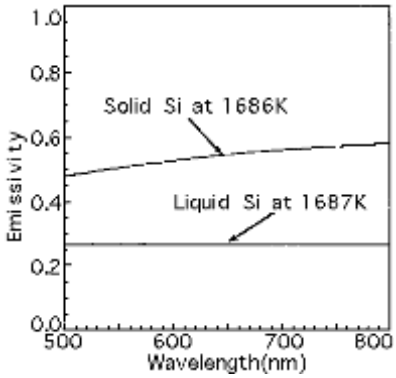

図3　シリコン融液の分光輻射率

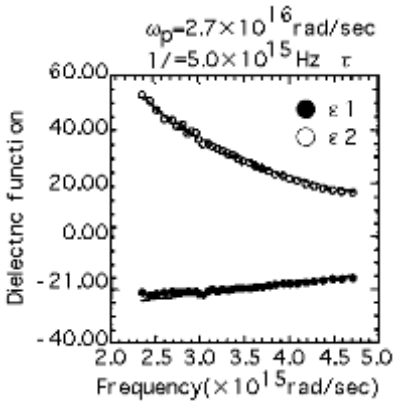

図 4　シリコン融液の誘電特性

成果展開可能なシーズ、用途等

1）半導体融液の物性値測定

2）半導体融液の状態診断

特許出願

1）単結晶引上げ装置

特　　願：特願:7-91434(平成 7 年 3 月 24 日)

出　願　人：新技術事業団、住友金属工業(株)、新日本製鐵(株)、東芝セラミックス(株)、住友シチックス(株)、コマツ電子金属(株)

請求の概要：請求の概要:融液から引き上げられた結晶棒を閉鎖雰囲気下で冷却することにより、冷却条件を安定化し、高品質の結晶を得る装置。

報告書他

1）E.Takasuka, E.Tokizaki, K.Terashima and S.Kimura: Direct measurement of spectral emissvity of liquid Si in the range of visible light, Appl.Phys.Lett., Vol.67, p.152-154(1995)

〔研究者名〕高須賀　英良、時崎　栄治、寺嶋　一高

9.　高温融液の伝導度測定技術

高温融液の電気伝導度、熱伝導度の測定技術を開発。精密な物性測定が可能。

研究成果の概要

1）反応性が高く、高温の融液の伝導度を精密に測定するシステムを開発した。

2）容器材に PBN を使用し、カーボン電極を使った四探針法によって、融液の電気伝導度を 1%以下の誤差で測定した。

3）容器材に高純度石英を使用し、レーザーフラッシュ法によって、熱拡散率を非接触で測定した

（図 1、図 2、図 3、図 4）

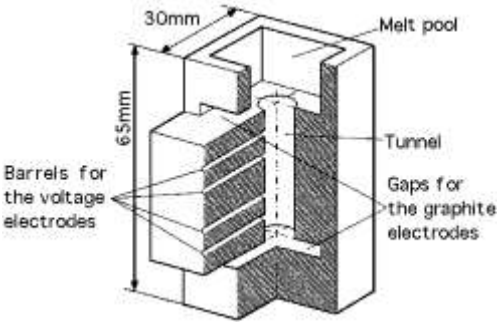

図 1　電気伝導度測定システム

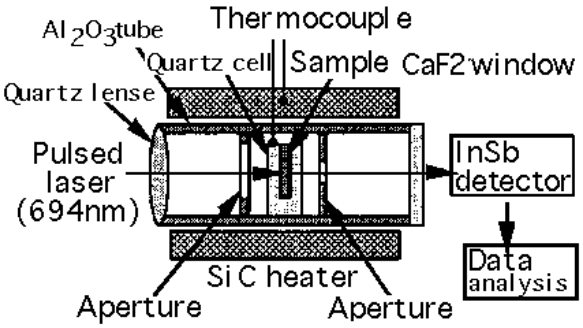

図 2　熱伝導度測定システム

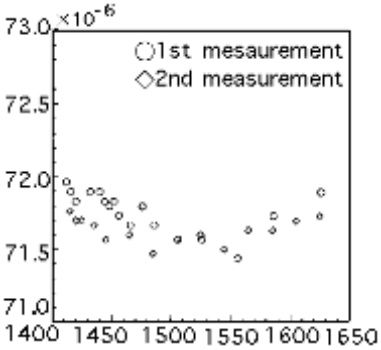

図 3　シリコン融液の電気抵抗

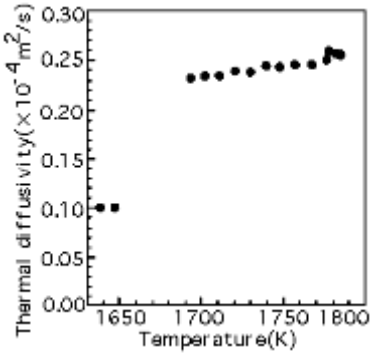

図 4　シリコン融液の熱拡散率

成果展開可能なシーズ、用途等

1）半導体融液の電気伝導度測定

2）半導体融液の熱伝導度測定

特許出願

なし

報告書他

1) H.Sasaki, A.Ikari, K.Terashima and S.Kimura: Temperature Dependence of the Electrical Resistivity of Molten Silicon, Jpn.J.Appl.Phys., Vol.34, p.3426-3431(1995)

2. E.Takasuka, E.Tokizaki, K.Terashima and S.Kimura: ゲルマニウム融液の熱拡散率, Netus Bussei 9, p.169-174(1995)

〔研究者名〕佐々木　斉、碇　敦、高須賀　英良、時崎　栄治、寺嶋　一高

10. X 線吸収微細構造の解析(EXAFS)によるシリコン融液構造の解析

EXAFS 法による高温融液の構造解析に初めて成功。シリコン融液中での微量ガリウム周囲に強固な結合が形成されていることを確認。

研究成果の概要

1）高温融液を水平に保持し、自由液面からの蛍光 X 線を検出することにより、従来困難であった酸化物及び半導体融液の構造解析に成功した。

2）ガリウムを添加したシリコン融液のシリコンとガリウムの最近接距離は、シリコン原子間距離より短い

3）低濃度のガリウムを添加したシリコン融液の方が、強固な局所構造が存在している。

（図 1、図 2、表 1）

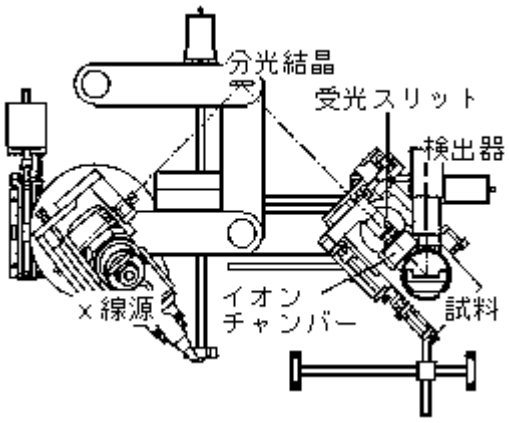

図 1　高温融液用 EXAFS 装置の基本構成

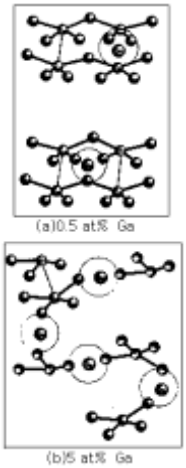

図 2　ガリウム添加シリコン融液の構造モデル

表 1　1440℃でのガリウム添加シリコン融液の局所構造

Content of gallium［at%］	Radial distance r_1［Å］	Mean square distancement, δ_1^2［Å^2］	Coordination number, N_1［atoms］
0.5	2.36	0.023	2.8
1	2.40	0.036	2.5
5	2.43	0.040	2.1
Pure silicon Si-Si	2.45-2.88	Waseda et al. Jpn.J.Appl.Phys34(1995)4124	

成果展開可能なシーズ、用途等

特許出願

1）高次 X 線強度の測定方法

特　　願：特願:4-180287(平成 4 年 6 月 15 日)

出　願　人：新技術事業団、理学電機工業(株)

請求の概要：請求の概要:分光結晶から反射した高次の入射 X 線強度のみを選択的にモニターできる装置

報告書他

1) K.Omote, K.Tohji, Y.Waseda: A Laboratory EXAFS Study with Higher-Order Bragg Reflection by Means of the Fluorescence Monitering Technique, Jpn.J.Appl.Phys.Suppl, Vol.32-2, p.264-266(1993)

2) K.Omote, K.Tohji, Y.Waseda, A.Kiku and M.Funahashi: A Laboratory EXAFS Spectrometer for High-Temperature Molten Materials, Jpn.J.Appl.Phys.Suppl, Vol.32-2, p.267-269(1993)

3) K.Omote and Y.Waseda: A structural study of the molten BiO3-GeO2 system by the EXAFS method, J.Non-Cryst.Solids 176, 116-126(1994)

4) Arumand.H.Shinohara, K.Omote, S.Kawanishi and Y.Waseda: In-Situ EXAFS study on the Local Environmental structure Around Gallium in Liquid Silicon, Jpn.J.Appl.Phys., in press

〔研究者名〕表　和彦、アルマンド　篠原

11. エネルギー分散型 X 線回折(EDXD)法による高温融液構造の解析

高温融液用 EDXD 法を開発。シリコン融液の構造とその温度変化を精密に測定し、配位構造を決定した。

研究成果の概要

1) シリコン融液の構造解析を 1420℃、1460℃及び 1495℃で行った。2 体分布関数を解析した結果、最近接配位数は 5.7,5.4 及び 5.7 であった。

2) 構造因子は温度が低下するにつれて第一ピーク値(図 1 で最初のピーク)が上昇し、第一ピーク位置と第二ピーク位置の位置比も上昇する等、各温度間の差が明瞭に認められた。しかし、フーリエ変換した 2 体分布関数の差は僅かであった。(図 2)

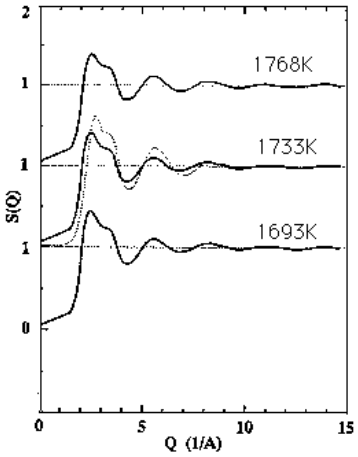

図 1　シリコン融液の構造因子

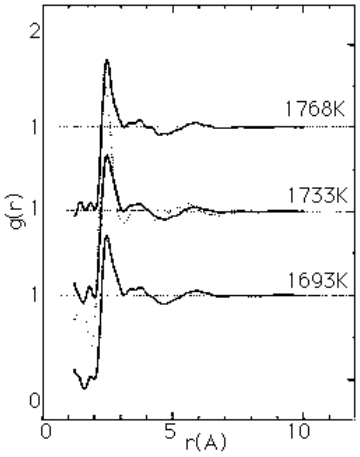

図 2　シリコン融液の 2 体分布関数

成果展開可能なシーズ、用途等

1) 超高温、精密 EDXD 法の開発　　2) シリコン-金属系の構造因子の測定

特許出願

なし

報告書他

1) S.Takeda, V.G.Petkov, K.Sugiyama and Y.Waseda: Energy Dispersive X-Ray Diffraction(EDXD) Facility for Determining Structure of High Temperature Melts with a Stationary Specimen Goniometer, Materials Trans.JIM, Vol.34, No.5, p.410-414(1993)

2. V.G.Petkov, S.Takeda, Y.Waseda and K.Sugiyama: Structural study of molten germanium by energy-dispersive X-ray diffraction, J.Non-Cryst.Sol., Vol.168, p.97-105(1994)

3. S.Takeda: A Structural Study of Molten Silicon by Energy Dispersive X-ray Diffraction(EDXD) Method, Jpn.J.Appl.Phys., Vol.34, p.4889-4893(1995)

〔研究者名〕武田　進

12. 分子動力学法による融液構造モデルの提案

酸化物及びシリコン融液の融点近傍における構造をコンピュータシミュレーションし、構造モデルを提案した

研究成果の概要

1) BaB_2O_4 などの酸化物結晶と融液の分子動力学計算を行い、結晶融解に伴う構造変化を予測した。

2) シリコン融液の分子動力学計算を行い、実験的に測定困難な結合方向秩序を定量した。

3) 新しいシリコン融液の構造モデルを提案し、密度異常の際の構造変化の機構を推定した。（図 1、図 2）

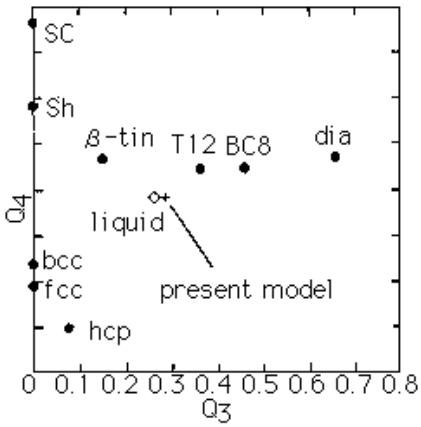

図 1　シリコン融液と各種結晶構造の結合方向秩序の比較

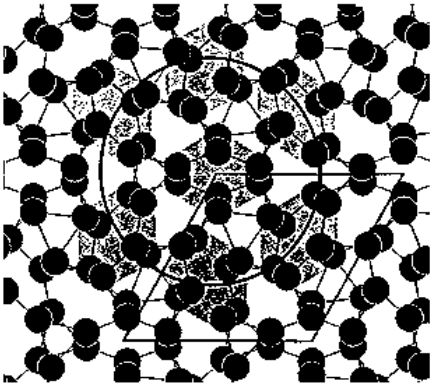

図 2　提案したシリコン融液構造の 3 次元モデル

成果展開可能なシーズ、用途等

1）高温融液構造の予測　　2）高温融液からの結晶成長法の開発

特許出願

なし

報告書他

1) H.Ogawa and Y.Waseda: Molecular Dynamics Study on the liquid structure of BaB2O4 just after melting, J.Cryst.Growth, Vol.128, p.945-949(1993)

2) H.Ogawa, Y.Waseda: A Geometrical model of the structure of liquid silicon incorporating the local- and medium-range orders, Z.Naturforsh., 49a987-995(1994)

3) H.Ogawa, H.Sasaki, Y.Waseda: Variation of the atomic arrangement in Liquid silicon near the melting point, High Temp.Mater.Processes(1995) in press

〔研究者名〕小川　浩

13. 酸化物融液の物性測定技術

融液特性のクラスター形成と消滅の機構を明らかにした。

研究成果の概要

1）酸化物融液の密度、表面張力及び粘性係数などの熱物性値の精密な測定技術を開発した。

2）複酸化物系の Li_2O-Nb_2O_5-MgO 系、Li_2O-B_2O_3 系及び Bi_2O_3-GeO_2 系熱物性値の温度依存性を明らかにした。

3）粘性係数の解析結果から、Li_2O-B_2O_3 系ではクラスター形成傾向が融解温度によって異なることが分かった。

4) $Li_2B_4O_7$ 結晶の融解後の密度と粘性係数から、クラスター分解と関係すると推定される緩和現象を見いだした。

（図 1、図 2、表 1）

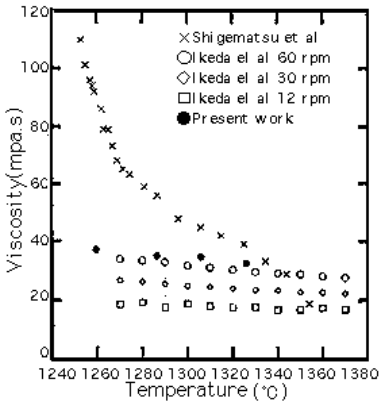

図 1　光学用酸化物結晶の融液の融点での熱物性値

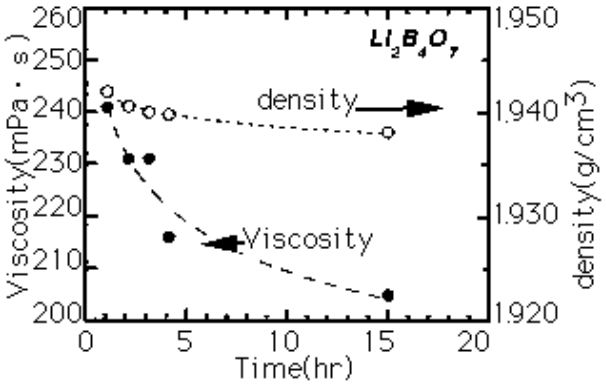

図 2　$Li_2B_4O_7$ 結晶の融解後の密度と粘性係数の時間緩和

表 1 光学用複酸化物の融液の融点での熱物性値

	融　点 ℃	密　度 g/cm^3	膨張率 $10^{-4}K^1$	表面張力 N/m	粘性係数 mPas	活性化エネルギー KJ/mol
$LiNbO_3$	1253	3.63	1.60	0.297	40	
$Bi_4Ge_3O_{12}$	1045	6.53	0.88	0.233	30.1	58
$Bi_{12}GeO_{20}$	930	8.13	1.2	0.209	16.5	53
$Li_2B_4O_7$	917	1.95	2.2	0.195	280	99
LiB_3O_5	880*	1.97	2.0	0.157	800	106

*固相の析出が始まる温度

成果展開可能なシーズ、用途等

1）高品質単結晶育成

2）多成分系の熱物性解析

3）高温融体の光学監視システム

特許出願

1）酸化物単結晶の育成方法

特　　願：特願:4-089478(平成 4 年 3 月 13 日)

出　願　人：新技術事業団

請求の概要：融液から雰囲気中に酸素が逸散するようにして、高品質の酸化物単結晶を得る方法。

報告書他

1) Y.Anzai, S.Kimura, T.Sawada, T.Rudolph and K.Shigematsu: Measurement of density, viscosity and surface tension of molten lithium niobite, J.Cryst.Growth, Vol.134, p.227-234(1993)

2) Y.Anzai, K.Terashima and S.Kimura: Physical properties of molten lithium tetraborate J.Cryst.Growth, Vol.134, p.235-239(1994)

3) K.Shigematsu and S.Kimura: Drastic Decrease in Viscosity of Molten LiNbO3 under Non-Oxygen Atmosphere, Jpn.J.Appl.Phys. Vol.31, p.L582-L584(1992) Part 2, No.5A, J.May(1992)

4) E.Tokizaki, K.Terashima, S.Kimura: Variations in the Physical Properties of molten Lithium Niobate caused by Doping with Magnesium Oxide, J.Cryst.Growth 123, p.121-125(1992)

〔研究者名〕安斎　裕、重松　公司、吉本　則之、時崎　栄治

14. 半導体粒界での融液挙動の解明

CVD-ZnSe 多結晶の固相における単結晶化に粒界の融液が関与しているモデルを提案した

研究成果の概要

1）多結晶体の粒界の融液が関与して粒界の動きを促進していることを明らかにした。

2）セレニウム雰囲気下で熱処理する操作により、多結晶内に格子間セレニウム原子を発生させながら固体が流動的になる現象を見出した。

3）以上の研究結果をもとにして、多結晶体を固相のまま単結晶化する機構を提案した。（図 1、図 2）

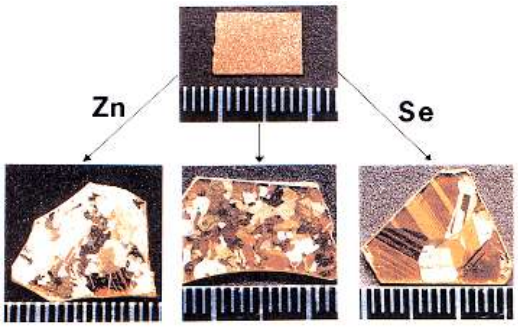

図 1　850℃における粒界成長の雰囲気依存性
（左:Zn 雰囲気処理、中:真空熱処理、
右:Se 雰囲気処理、上:原料を示す）

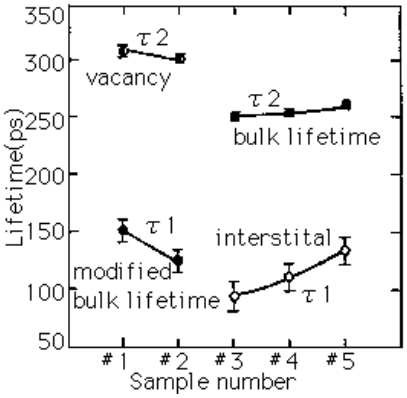

図 2 陽電子寿命成分
#1:ブリッジマン結晶　#2:ヨウ素輸送法結晶
#3:Zn 雰囲気処理　　#4:真空熱処理
#5:Se 雰囲気処理
CVD 原料を熱処理した結晶には格子間型欠陥位置による寿命成分が顕著に現れる。

成果展開可能なシーズ、用途等

1）青色レーザ基板結晶

2) Si 多結晶の単結晶化

3）従来成長不可能であった高温物質の単結晶成長

特許出願

なし

報告書他

1）寺嶋　一高、河内　勝、谷川　庄一郎「ZnSe バルク単結晶の固相成長」日本応用物理学会誌第 61 巻第 8 号,p.821(1992)

〔研究者名〕林　武志、寺嶋　一高