

氏名	増田善雄
授与学位	博士(工学)
学位授与年月日	平成11年3月25日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項
研究科、専攻の名称	東北大学大学院工学研究科(博士課程)化学工学専攻
学位論文題目	結晶成長プロセスに関わる熱対流現象の基礎的研究
指導教官	東北大学教授 寶澤 光紀
論文審査委員	主査 東北大学教授 寶澤 光紀 東北大学教授 鈴木 睦 東北大学教授 三浦 隆利

論文内容要旨

第1章 序論

最近の高度情報化社会の発展に伴い、半導体を中心とする電子素子・発光素子あるいは酸化物結晶を用いた表面弾性波素子は多くの分野で利用されている。これらの固体素子の材料として、多くの場合単結晶が用いられており、このため各種単結晶に対する高品質化の要求が高まってきている。単結晶育成プロセスにおいて、加熱冷却による温度の変化、結晶化あるいは不純物の混入による濃度の変化、また温度差あるいは濃度差に起因する対流の発生など、結晶育成プロセスには様々な移動現象が関与している。それらは結晶の品質に重大な影響を及ぼすことが知られており、それらを制御するためには装置内の移動現象についてより深く理解する必要がある。しかし、これらのプロセスの温度、流速等の直接測定は困難であることが多いため、計算機シミュレーションを用いる研究が注目されている。

本研究においては単結晶育成方法のうち融液成長と溶液成長に関連した熱対流現象の基礎研究を行った。なお融液成長として Floating Zone 法を取り上げ、溶液成長としては一方向凝固問題を取り上げることにする。

第2章 液層内マランゴニ対流に及ぼす内部発熱の影響

Floating Zone 法(以下 FZ 法と略す)による単結晶育成時の融液内対流は、数値解析及びあるいは地上及び微小重力下での基礎実験を通して、温度差による表面張力差に起因するマランゴニ対流が支配的であると考えられる。一方これまでの酸化物単結晶の融液成長に関する研究から、酸化物融液は光に対して半透過性である可能性がある。従って、FZ 法における融液内マランゴニ対流を明らかにするためには、外部からの加熱に伴う内部発熱とマランゴニ対流との関係について解明することが重要である。本章では、その基礎研究として、下方加熱された液層内マランゴニ対流に及ぼす内部発熱の影響について明らかにするため、対流発生の臨界マランゴニ数について解析解と数値計算結果を比較するとともに、解析解では得られない臨界マランゴニ数を越えた部分における対流の構造及び分岐現象、そして内部発熱による対流の強さ及び対流構造の変化について検討を行った。

計算では無限長さを扱うことが出来ないため、左右両方の壁面を断熱とし、滑り面であるとした。マランゴニ対流を考えるため表面は開放され、重力は 0 であるとした。液体は完全に透明あるいは半透過性とし、液表面から光による加熱が行われ、発熱量は Beer の法則によるものとした。そして、連続式、運動方程式、エネルギー方程式をコントロールボ

リウム法に基づく有限差分法を用いて解いた。

計算はマランゴニ数が 1000 から 100000、光学厚さが 0 から 0.5 までの間で行った。計算の結果、底面の温度を代表長さとしたマランゴニ数が大きくなると多重解が現れることがわかった。その多重解は、アスペクト比が 10 の場合に領域内に存在する対流セルの数で表すと、臨界マランゴニ数の付近では 8cell の場合が安定に存在し、マランゴニ数が増加するとそれ以外の対流セルパターン、例えば 10cell, 6cell の場合なども現れる。さらにマランゴニ対流が増加すると 4cell と 2cell の場合が安定して存在することがわかった。また、内部発熱により液膜内部の温度が上昇し、その結果として実質的な液深が小さくなる。この効果によって内部発熱によりマランゴニ対流は抑制されること、そして液膜層内に出現する対流セルが増加すること、が明らかになった。また内部発熱のパラメータである光学厚さ τ の違いにより液膜内に存在できる対流セルの数が増加することがわかり、個々のセルが存在する Ma 数の範囲についてのマップを作成する事が出来た。

第 3 章 Floating Zone 系融液内対流に及ぼす諸因子の影響

本章では、シリコン単結晶育成時の FZ 炉内の熱移動現象について数値計算を行った。FZ 法によるシリコン単結晶育成はつばを使用する方法とは異なり、極めて低い酸素濃度の単結晶が得られるという特徴がある。しかし、実際の育成においては既往の know-how の積み重ねによって経験的に操作条件を決めているのが実状である。そのため FZ 法による単結晶育成時の融液内対流に及ぼす諸因子の影響を正確に把握する計算及び結晶育成時に直接関連するパラメータを変えた計算を行う必要がある。

解析において、FZ 法による単結晶育成系は多結晶体、結晶及びこれらに外部からの加熱により形成された融液部分からなると考え、多結晶体と結晶の半径は同じ大きさで 5mm、全体の長さは 41cm であるとした。系は軸対称、定常で固液界面形状は融点の等温線であるといった仮定のもと、連続式、運動方程式、エネルギー方程式、融液自由表面形状を表す Young-Laplace 式を用いて解いた。なお加熱方法としては周囲温度にガウス分布を与えた輻射加熱と高周波加熱の場合を計算した。高周波加熱の場合は交流定常を仮定し、磁気ベクトルポテンシャルを導入したマクスウエルの方程式を解くことにより電磁場の分布を求め、そこから発熱量及び融液に働くローレンツ力を求めた。この系の計算においては固液界面及び融液自由表面が未知数であるため、境界適合座標を用いる有限差分法を用いて解いた。

計算の結果、輻射加熱による FZ 炉の場合、融液上部に存在する対流セルが大きく融液下部に小さな対流セルが存在するといった対流パターンがみられた。その対流は自然対流支配ではなく表面張力差によるマランゴニ対流支配であることが明らかとなった。また、温度場や界面形状に対する流れの影響が強いことが示された。シリコンのプラントル数は 1.15×10^{-2} と小さいが融液内の流れは温度分布や固液界面形状に大きな影響を与えるほど強いことが示された。さらに、周囲温度や結晶育成速度が融液内対流及び固液界面形状に及ぼす影響について明らかにした。特に、実際の結晶育成プロセスにおいて重要な操作パラメータである結晶育成速度が増加すると、融液/結晶界面は平坦化し、融液/多結晶界面は逆に融液に対してより凸になる傾向があることがわかった。高周波加熱による FZ 炉の場合、MHD 対流により融液内に強い対流が生じていて主流をなしているが、マランゴニ対流による影響も大きいことがわかった。また、このときの電磁場の様子を明らかにし、融液においては電磁場の影響は表面近傍に集中し、多結晶、結晶部分においてはその影響が内部にまでおよんでいることがわかった。そして、融液自由表面形状の変化により MHD 対流はその向きが大きく変化することが示された。これは融液表面に電磁場の分布とそれによって生じるローレンツ力によって説明できることがわかった。

第 4 章 多孔質体内二重拡散による振動現象

本章では、一方向凝固過程においてみられる多孔質体内二重拡散についての数値解析を行った。溶液内では凝固した部

分と凝固していない部分との間で温度差が生じ、さらに結晶化によって溶液部分に濃度差が生じる。このように溶液成長時には温度による対流と濃度による対流が共存しているため二重拡散対流が発生している。そして、固液共存領域いわゆるマッシーゾーン内においてはその構造から多孔質体内の二重拡散対流であると近似できる。従って、溶液成長時の熱物質移動特性を理解するためには、このマッシーゾーン内での二重拡散の機構を以下に正確に把握するかが鍵となる。このような研究においては、特に単純な矩形容器内の対流を対象とした研究が行われてきた。しかし、矩形内のアスペクト比がある程度以上の大きさになると発生する、多孔質体内二重拡散の振動現象については未だ不明な点が多く残されている。

本研究では多孔質体内二重拡散の振動現象について数値計算により詳細に検討することを目的とした。計算においては縦長の長方形の様な飽和多孔質体からなる領域を考え、上部と下部の壁面においては熱、物質の移動はないものとし、左右の壁面については同じ大きさで一定の熱及び物質流束が与えられているものとした。このとき濃度による対流と温度による対流の向きは逆である。アスペクト比を5とし、多孔質体内の流れなので Darcy 則が成り立つものと仮定して、連続式、運動方程式、エネルギー方程式及び境界条件を流れ関数を用いた変形を行い、有限差分法を用いて解いた。

この系において、上下方向の壁面の影響を無視した場合、定常状態における解析解が得られている。そして浮力比 N が $0.5 \leq N < 1$ の場合には二つの解が存在することがわかった。このときの二種類の解は温度による対流が支配的な場合と、濃度による対流が支配的な場合である。計算の結果、二重解が存在する N 付近において振動解が生じていることがわかった。振動は温度差による対流が主流である系において、濃度差による対流の寄与が大きいところで起こることがわかった。その振動は、単一の対流セルで構成されていてその強度が比較的大きい場合から、対流セルが上下二つに分離し、それに伴って流れが弱くなるといった変動を示す。なお、振動の形態に対して N の影響が強く、振動の得られる範囲を $N_{\min} \leq N \leq N_{\max}$ と表すと N_{\max} 付近では単調な振動が、 N_{\min} 付近ではカオス的な振動が得られることがわかった。さらに、レイリー数及びルイス数に対する振動解が得られる N の範囲を求めて、マップを作成した。

第5章 総括

本章では、本論文の成果を述べ、総括とした。

審査結果の要旨

高度情報化社会の発展に伴い、シリコンをはじめとする半導体あるいは各種酸化物単結晶に対する高品質化の要求が益々高まってきている。これらの単結晶を育成するプロセスにおいて、温度差あるいは濃度差に起因する対流の発生など様々な移動現象が関与しており、それらは結晶の品質に重大な影響を及ぼすことが知られている。しかしながら、実際の結晶育成時の直接観察や測定は困難であるため、計算機支援解析による現象解明の研究が注目されている。

本論文は結晶成長プロセスに関わる様々な熱対流現象を、数値解析手法を用いて明らかにすることを目的としており、全編5章より構成されている。

第1章は序論であり、本研究の背景と目的を述べている。

第2章では、Floating Zone (FZ) 法による酸化物単結晶育成時に重要になるとと思われる集光加熱と融液内対流の関係を明らかにする目的で、液層内マランゴニ対流に及ぼす内部発熱の影響について研究を行っている。無限の長さを持つ下方加熱半透過性液層内に、光加熱による内部発熱が起こるものとし、重力の影響が無視できる場合について計算した結果、マランゴニ数が 1,000 ~ 100,000 までの間でセル対流パターンに多重解が存在すること、また内部発熱により流れは安定化し、対流セルの数は増える傾向にあることを明らかにしている。

第3章では、FZ 法におけるシリコン単結晶育成時の融液内の温度場、流れ場、界面形状について輻射加熱と高周波加熱の二種類の場合に分けて総合熱解析を行っている。輻射加熱の場合、融液内の対流は融液内の温度場及び融液/多結晶界面と融液/結晶界面の形状に大きな影響を与え、融液内の対流はマランゴニ対流支配であることを明らかにし、さらに FZ 炉に関する操作条件である周囲温度や結晶成長速度の影響も検討している。高周波加熱の場合、電磁力に起因する MHD 対流の存在が無視できず、またマランゴニ対流も対流パターンに影響を及ぼすことを示すとともに、融液自由表面形状が MHD 対流の向きに大きな影響を与えることを明らかにしている。

第4章では、溶液からの結晶成長において発生すると予想される多孔質体内二重拡散対流について数値解析を行っている。本解析では、側壁が熱流束及び濃度流束が一定という条件のもと、温度による対流と濃度による対流の向きが逆で、その強さが同じくらいのときに発生する振動流について着目している。解析の結果、振動発生に関して最も重要なパラメータが浮力比であり、浮力比がある範囲で振動現象が起こることを明らかにしている。さらに振動解が発生する機構を明らかにし、種々のパラメータの変化による振動解の存在領域の変化を明らかにしている。

第5章は総括であり、本論文で得られた成果をまとめている。

以上、要するに本論文は、結晶育成時の融液内及び溶液内の熱対流現象を数値解析により明らかにしたもので、化学工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。