

溶液成長に於ける溶質場の安定性解析*

斉藤正敏^{*1}, 押川 渡^{*1}, 糸村昌祐^{*1}

Analysis of Stability in the Solute Field during the Solution Growth

Masatoshi Saitou, Wataru Oshikawa and Shousuke Intomura

The authors have reported a critical gap length between two Si substrates at which the growth rate becomes zero during the solution growth. In this paper, the mechanism for explaining the abrupt change in the growth rate is proposed using the analysis of governing perturbation equations in the solute field. The results show that a non-dimensional parameter $GrSc \partial c / \partial y$ determines the stability in the solute field, and further instability which causes the flow in the solute field sets in at the critical gap length. This leads to the conclusion that the growth on the substrate does not take place because the solute diffusion in the solvent dominates below the critical gap length.

Key Words: Nonferrous Metal, Condensation, Stability, Natural Convection

1. 緒 言

マイクロ波用ダイオード⁽¹⁾のn⁺単結晶層の育成法として斉藤ら⁽²⁾によってSi基板対向型の溶液成長法が提案されている。Siの溶液成長に関しては、Balogh^{(3),(4)}によるレビューがある。図1に炉の模式図、図2にカーボンボート内のシリコン基板配置を示す。ドーパントは、Asを使用し、n⁺層中濃度は、 $2 \times 10^{18} \text{ (cm}^{-3}\text{)}$ である。この方法の特徴は、(1)基板と成長層間の格子ひずみが他の成長法と比較して小さいこと(2)n⁺層(基板)とn⁺層(基板に積層する層)間の濃度勾配層厚が3 μm と小さい(3)図1に示したように簡単な装置構成であり、成長速度も15 $\mu\text{m/hr}$ 程度が容易に得ることができることにある⁽²⁾。但し、成膜速度が一様になる為には酸液部分が丁度石英管の中央にくるように石英管及びボートの大きさを調整し、ボート上下面温度分布の対称性を必要とする。

Siの成長は、図2に示すように、下方Si基板より溶質としてSiが溶媒Inに溶解して上方Si基

板に溶質Siが析出することによる。図3に印加温度サイクルとSiとInとの相図⁽⁵⁾を示す。上方Si基板の成長機構は、次の様に考えられる。温度昇温期に於いて相図に従ってSi基板から溶質Siが溶媒Inに溶解する。下方のSi基板から溶媒Inに溶質Siが溶解すると密度が減少する為浮力が発生し、上方にIn-Si溶媒が移動する。上方基板近傍は、溶解高濃度Siを含むIn-Si溶媒となり、上方Si基板の溶解速度は、下方のそれに比較して小さくなる。従ってIn溶媒へのSiの供給源としては、下方基板がその役割を果たすことになる。次に温度下降期に於いて相図に従ってSiが析出するわけであるが、上方基板への析出は、その近傍の溶媒In中のSi濃度が大きいことから下方基板のそれより大きいと考えられる。従って1サイクル終了した時点で上方基板は、成長する。図4にSi基板間距離と上方基板の成長速度の実験結果を示すが、成長のための臨界基板距離が存在することがわかる。図3に示した温度サイクルを課した場合、溶質場が拡散支配であるならば、上記に述べたようなシリコン濃度の非対称性は、発生せず、従って1回の印加温度サイクル終わった時点で上、下Si基板共に成長することはない。即ち、溶質場に於ける流れの発生が臨界基板距離に関係があると予想される。

* 原稿受付 1997年3月17日。

^{*1} 正員、琉球大学工学部(〒903 01 沖縄県中頭郡西原町下原1)。

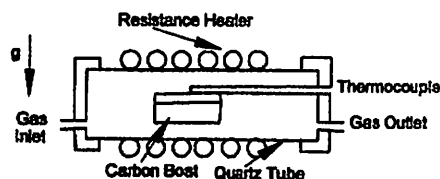


Fig. 1 Schema of the furnace used.

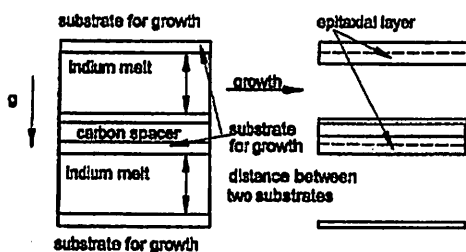


Fig. 2 Location of Si substrates in the carbon boat.

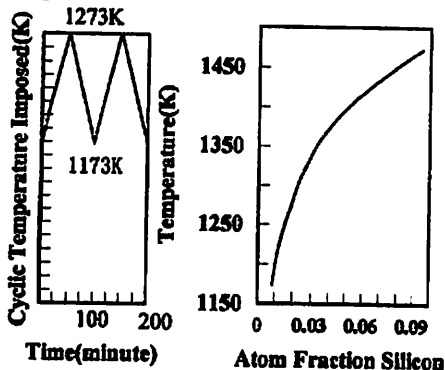


Fig. 3 Cyclic temperature imposed and In-Si phase diagram.

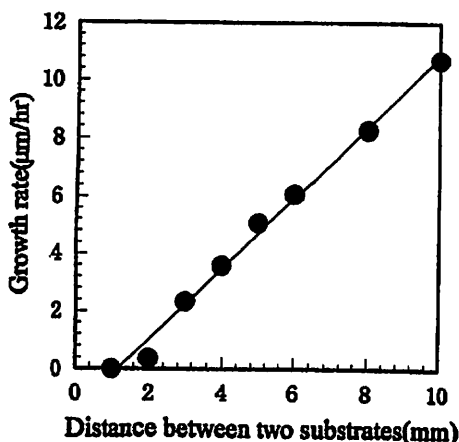


Fig. 4 Dependence of the growth rate of Si layer on the distance between two silicon substrate.

しかし、本方法のような溶質場に於いて上記に述べた臨界基板距離に関する解析は、これまでなされていない。又本方法を用いて量産化を考慮する場合、基板間距離の設定が重要であり、臨界基板距離の意味を明らかにする必要がある。そこで本研究の目的は、摂動法を用いて支配方程式を解析的に解くことにより臨界基板間距離の意味を明らかにし、併せて溶質場の不安定性がベナール対流と類似の構成をなすことを示すことにある。

2. 理論

本研究に於ける幾何学的ディメンジョンは、基板が $5\text{ cm} \times 5\text{ cm}$ 、基板間距離が 1 から 10 mm (実際に成長を行う時は、膜厚等の配慮から 5 mm) である。従って 2 次元問題として扱ってよいと考えられる。図 5 にモデル図を示す。

2. 1 支配方程式の決定 溶質場の保存則 (質量、運動量、エネルギー) を決定する必要がある。基板間距離と使用する溶媒が In であることを併せて考慮すれば、印可温度サイクルに対して溶媒 In が十分な速度で温度応答すると予想される。そこで最初に温度応答について解析を行う。

流れが存在しない場合について次の非定常熱伝導方程式を解いて溶媒 In の温度応答を評価する。

$$\partial T / \partial t = \kappa \nabla^2 T, \quad (1)$$

境界条件:

$$\partial T / \partial x = 0, \quad x = 0, L \quad (2)$$

$$T = \phi(t) = at, \quad y = 0, h \quad (3)$$

ここで a は、温度昇降速度、 t は、時間、 L 、 h は溶媒の長さ及び深さである。初期条件は

$$T = T_0. \quad (4)$$

ここで κ は、拡散係数、 T_0 は、初期温度、 $\phi(t)$ は、温度サイクルである。解は、次のように与えられる。

$$T = T_0 + \frac{2}{h} \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left[-\kappa\left(\frac{n\pi}{h}\right)^2 t\right] \sin\left(\frac{n\pi y}{h}\right) \quad (5)$$

$$\left[\frac{n\kappa\pi}{h} \int_0^t \phi(\lambda) \{1 - (-1)^n\} \exp\left[\kappa\left(\frac{n\pi}{h}\right)^2 \lambda\right] d\lambda \right]$$

(5) 式は、次のように近似できる。

$$T - T_0 = at - 4\gamma a (h/n)^2 / \kappa, \quad (6)$$

ここで $\gamma = 0.9889$ 。

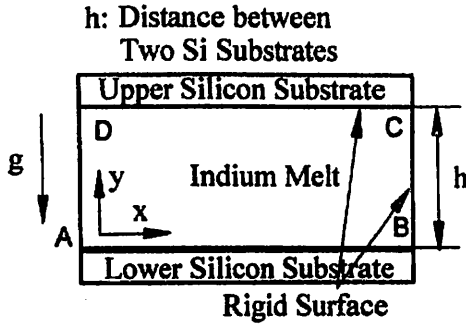


Fig. 5 Schema of the model in this study.

$$T = T_0 + \frac{2}{h} \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left[-\kappa \left(\frac{n\pi}{h}\right)^2 t\right] \sin\left(\frac{n\pi y}{h}\right) \int_0^t \phi(\tau) \{1 - (-1)^n\} e^{-\kappa \left(\frac{n\pi}{h}\right)^2 \lambda} d\lambda \quad (5)$$

(5) 式は、次のように近似できる。融液の中心 $h/2$ での温度は、式(5)から

$$T - T_0 = (4a\pi\kappa/h^2) \sum_{m=0}^{\infty} (-1)^m e^{-\kappa \left[\frac{\pi(2m+1)}{h}\right]^2 t} \int_0^t \lambda e^{-\kappa \left[\frac{\pi(2m+1)}{h}\right]^2 \lambda} d\lambda$$

$\eta = h^2 [\pi(2m+1)]^{-2} \kappa^{-1}$ と置いて積分を実行すると

$$T - T_0 = 4a\pi\kappa h^{-2} \sum_{m=0}^{\infty} (-1)^m \{ \eta t + \eta^2 (e^{-t/\eta} - 1) \}$$

右辺第1項は、 $\sum (-1)^m (2m+1) = \pi/4$ であることを用いると

$$4a\pi\kappa h^{-2} \sum_{m=0}^{\infty} \eta t = at$$

右辺第2項は、

$$4a\pi\kappa h^{-2} \sum_{m=0}^{\infty} (-1)^m \eta^2 e^{-t/\eta} = 4ah^2/(\pi^4 \kappa) \sum_{m=0}^{\infty} (2m+1)^{-4} e^{-t/\eta}$$

この系に於いて $(\kappa\pi/h)^2 > 2.3$ であるから $\eta > 1$ であれば右辺第2項は、上式を更に近似して $4ah^2 e^{-t/\eta} / \pi^4 \kappa$ となる。右辺第3項は、 $\sum (-1)^m (2m+1)^{-4} = \gamma = 0.9889$ を用いて

$$4a\pi\kappa h^{-2} \sum_{m=0}^{\infty} (-1)^m \eta^2 = 4ah^2 \gamma / (\pi^4 \kappa)$$

以上まとめると

$$T - T_0 = at - 4\gamma a(h/\pi^2)^2 / \kappa \quad (6)$$

(6) 式を用いて中心 $y = h/2$ での温度応答を求めてみる。その温度応答遅れ $\Delta\theta$ は、 $\Delta\theta = -4\gamma(h/\pi)^2 / \kappa$ であるから $h \leq 1 \text{ cm}$ 、 $h^2/\kappa \leq 4.33 \text{ s}$ ⁽⁶⁾、 $a \leq 2 \text{ K/min}$ を代入して

$$\Delta\theta \leq 5.86 \times 10^{-3} \text{ K} \quad (7)$$

従って本研究で印加する境界での温度変化に十分温度応答していることがわかる。そこで支配方程式にエネルギー保存則を考慮しないこととする。

2. 2 支配方程式の無次元化 2.1 から本研究の溶質場の支配方程式は、次のようになる。但しブジネスク近似を用いている。

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \mathbf{u} &= 0, \\ \partial \mathbf{u} / \partial t + (\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} &= -\nabla p + \nu \nabla^2 \mathbf{u} + \beta_g (c - c_f) \mathbf{e}, \\ \partial c / \partial t + (\mathbf{u} \cdot \nabla) c &= D \nabla^2 c, \end{aligned} \quad (8)$$

ここで p は、圧力を密度 ρ で除したものを p と置いている。 $\mathbf{u} = (u, v)$ は、動粘性係数、 D は、溶質の拡散係数、 c は、溶媒中の溶質濃度、 β_g は、溶質の溶媒への溶解による密度変化係数であり、溶質の溶解した溶液の密度は、 $\rho = \rho_0 [1 + \beta_g (c - c_f)]$ の関係がある。 c_f は、基準とする温度での \ln に溶解する Si の飽和濃度である。又、 $\mathbf{e} = (0, 1)$ 。空間について h 、時間について h^2/ν で無次元化すると(8) 式は、次のようになる。

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \mathbf{u} &= 0, \\ \partial \mathbf{u} / \partial t + (\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} &= -\nabla p + \nabla^2 \mathbf{u} + Gr c \mathbf{e}, \\ \partial c / \partial t + (\mathbf{u} \cdot \nabla) c &= \nabla^2 c / S_c, \end{aligned} \quad (9)$$

ここで変数は、すべて無次元量であり、 Gr は $h^3 g \beta_g \Delta c / \nu^2$ である濃度グラスホフ数、 S_c は、 ν/D であるシュミット数である。尚、 Δc は、図4に於ける温度サイクルの最高温度での濃度である。

初期条件及び境界条件は、以下の通りである。

$$u = v = 0, \quad t = 0 \text{ の時} \quad (10)$$

$$u = 0, \quad c = 1 \quad AB \text{ 及び } CD \text{ 上} \quad (11)$$

$$v = 0, \quad \partial c / \partial x = 0 \quad BC, DA \text{ 上} \quad (12)$$

2. 3 基底状態 本研究では、基底状態に摂動を与えてその不安定性を議論するため、基底状態を与える必要がある。溶質場での流れの発生は、最初に拡散場が形成され、摂動により生じた流れが粘性に打ち勝つようになると流れが発生すると考えられる。そこで基底状態の速度及び濃度を以下のようにする。

$$u = v = 0, \quad (13)$$

$$\partial c_0 / \partial t = \nabla^2 c_0 / S_c, \quad (14)$$

境界条件は、対称性を考慮して

$$\partial c_0 / \partial y = 0, \quad y = 1/2,$$

$$c_0 = 1, \quad y = 0.$$

これを解いて

$$c_0 = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \{ \operatorname{erfc}[(n+y)\sqrt{Sc/t}/2] \operatorname{erfc}[(n+y+0.5)\sqrt{Sc/t}/2] \}. \quad (15)$$

2. 4 摂動方程式 速度成分、圧力成分、濃度成分の摂動項を各々、 δu 、 δv 、 δp 、 δc とし、(9) 式に代入して2次項を無視すれば、

$$\begin{aligned} \partial \delta u / \partial t &= -\partial \delta p / \partial x + \nabla^2 \delta u, \\ \partial \delta v / \partial t &= -\partial \delta p / \partial y + \nabla^2 \delta v + Gr(c_0 + \delta c), \\ \partial \delta c / \partial t + \delta v \partial \delta c_0 / \partial y &= \nabla^2 \delta c / S_c, \end{aligned} \quad (16)$$

摂動項を改めて u 、 v 、 c と置いて、 $\partial \{ (16) \text{ の第1式} \} / \partial y - \partial \{ (16) \text{ の第2式} \} / \partial x$ をとれば、

$$\partial \phi / \partial t = \nabla^2 \phi - Gr \partial c / \partial x, \quad (17)$$

ここで $\omega = \partial u / \partial y - \partial v / \partial x$ 。再度、 $\partial (17) / \partial x$ を取ると $\nabla \cdot u = 0$ を用いて

$$\partial \nabla^2 v / \partial t = \nabla^4 v + Gr \partial^2 c / \partial x^2. \quad (18)$$

又、濃度については

$$\partial c / \partial t + v \partial c_0 / \partial y = \nabla^2 c / S_c. \quad (19)$$

これより(18)、(19)が支配方程式である。

2. 5 $\partial c_0 / \partial y$ の解析 (18)、(19)の解として

$$v = V(y) \exp(i k x + \sigma t),$$

$$c = C(y) \exp(i k x + \sigma t),$$

k は、波数、 σ は、増加率とすれば(i は虚数単位)、

$$(D^2 - k^2)(D^2 - k^2 - \sigma) V = Gr k^2 C, \quad (20)$$

$$(D^2 - k^2 - S_c \sigma) C = S_c V \partial c_0 / \partial y, \quad (21)$$

ここで $D = d/dy$ 。これらから C を消去すれば、

$$\begin{aligned} (D^2 - k^2 - S_c \sigma)(D^2 - k^2)(D^2 - k^2 - \sigma) V \\ = Gr S_c k^2 \partial c_0 / \partial y. \end{aligned} \quad (22)$$

境界条件は、(11)、(12) から

$$V=0, DV=0, (D^2 - k^2) V=0, \quad y=0, 1 \quad (23)$$

(22) 式は、6 階の微分方程式であり、(23) より6個の境界条件が与えられているので解くことができる。

2. 6 $\partial c_0 / \partial y$ の符号と安定性 摂動流れが時間発展するための条件を求める。 G 、 F を次のように定義する。

$$G = (D^2 - k^2) V, \quad (24)$$

$$\begin{aligned} F &= (D^2 - k^2)(D^2 - k^2 - \sigma) V, \\ &= (D^2 - k^2 - \sigma) G. \end{aligned} \quad (25)$$

(23) より

$$F=0 \quad y=0, 1 \quad (26)$$

$R = Gr S_c \partial c_s / \partial y$ と置き、(22) 式に F の複素共役 F^* をかけて積分すれば

$$\int_0^1 F^* (D^2 - k^2 - Sc\sigma) F dy = R \int_0^1 F^* \nabla^2 k^2 dy, \quad (27)$$

ここで $\partial c_s / \partial y$ が積分の外に出ているのは、次の理由による。

(a) 式(27)を導出する際、時間 t に関する項を分離している。これは、今考えている系が、時間に対して緩やかに変化することを前提にしている。実際、溶質の拡散は、遅く、 $\partial c_s / \partial y$ の変化も緩やかであると考えられる。

(b) $\partial c_s / \partial y$ は、基底のごく近傍及びすそを除いて直線近似、つまり一定の温度勾配を持ち、 y に依存しない。

(27) を部分積分し、(26) を用いれば

$$\begin{aligned} \int_0^1 \{ |DF|^2 + k^2 |F|^2 + Sc\sigma |F|^2 \} dy + \\ R \int_0^1 \{ |G|^2 + \sigma^* [|DV|^2 + k^2 |V|^2] \} dy = 0. \end{aligned} \quad (28)$$

(28) の実数部分をとれば

$$\begin{aligned} \int_0^1 \{ |DF|^2 + k^2 |F|^2 + Re(\sigma) Sc |F|^2 \} dy \\ + R \int_0^1 |G|^2 dy + R \int_0^1 Re(\sigma) \{ |G|^2 \\ + Re(\sigma) [|DV|^2 + k^2 |V|^2] \} dy = 0, \end{aligned} \quad (29)$$

ここで $Re(\sigma)$ は、 σ の実数成分。 $R \geq 0$ の時(29)が成立するためには、 $Re(\sigma) \leq 0$ であることが必要である。即ち、 $\partial c_s / \partial y \geq 0$ の時、 $Re(\sigma) \leq 0$ となる。従って摂動項は、時間と共に減衰し、溶質場は、安定である。一方、(29) から $R < 0$ の時、 $Re(\sigma) > 0$ が成立し、これは、 $\partial c_s / \partial y < 0$ の時溶質場に流れが発生するための必要条件であることを意味する。本研究のモデル図で言えば、丁度、2等分された下側半分の箇所から流れが発生する。揺らぎが、溶質場からエネルギーを移行するわけである。

2. 7 Rの臨界値 (22) 及び(23) は、Benard Problem^(17,18) と類似の形式であり、本研究の場合上下境界が剛体壁の場合に相当する。その臨界値は、 $|R_c| = 1707.8$ である。Benard Problem の場合、安定性を決定する無次元量は、レーリー数 $Gr Pr$ (Pr は、プラントル数) であり、摂動を増大させるのは、重力と同方向に印可された温度勾配であり、流れの発生箇所は、液体全体に可能性がある。それに対し本研究の場合、無次元量は、 $Gr S_c \partial c_s / \partial y$ であり、摂動を増大させるのは、濃度勾配であり、流れの発生箇所は、下半分に限定される。以上から溶質場に流れが発生するための必要十分条件は、 $\partial c_s / \partial y < 0$ であり、 $|R|$ が臨界値 1707.8 ^(17,18) 以上であることが判明した。

3. 結果

3. 1 $\partial c_s / \partial y$ の評価

$|\partial c_s / \partial y|$ の最大値を見積もることを試みる。(15) 式右辺の第1項は、下部基板からの寄与、第2項は、上部基板からの寄与を表している。今考えている系では、 $y < 0.5$ 、 $(Sc/t)^{1/2} / 2 \sim 2$ であるから第1項 $>$ 第2項が成立し、 $n=0$ の場合について考慮すれば十分である。従って(15) 式は

$$C_0 \sim \text{erfc}(y\sqrt{Sc/t}/4).$$

$$|\partial C_0 / \partial y| = \sqrt{Sc/\pi t} \exp(-y^2 Sc/4t). \quad (30)$$

これは、下半分の $1n$ 融液中の Si が、下部 Si 基板から溶解したものであることを示している。又上部 Si 基板から拡散により下半分の $1n$ 融液中に Si 原子が運する以前に流れが発生することを想定していることを意味している。(30) 式は、 $y (Sc/t)^{1/2} / 2 = 2^{-1/2}$ の時、最大値を持つ。従って

$$|\partial C_0 / \partial y|_{\max} = 2 / (y\sqrt{2\pi e}). \quad (31)$$

(31) 式は、 $y=0$ の時、無限に発散するが、本研究では、粘性に打ち勝って溶質場に流れが発生すると考えているのであるから $y=0$ とすることは、物理的意味がない。粘性による壁の影響は、運動量厚或いは排除厚さで評価することが適当であるが、それらは(速度)^{-1/2} に比例する。本研究に於ける摂動項は、小さいとしているから y としては、(30) 式の最大値を考慮して $y = 2^{1/2}/4$ と置くことが適当であると考えられる。従って、 $|\partial c_s / \partial y|_{\max} = 1.37$ 。

3. 2 Gr及びScの評価 成長の臨界点は、基板間隔が1.0mmの時であることを用いて、この時のGr及びScを見積もる。溶融Inの動粘性係数及びSiの拡散係数^(6,7)を各々 1.91×10^{-3} (cm^2/s)、 1.17×10^{-3} (cm^2/s)とし、又1273Kで $\beta \text{ c } \Delta \text{ c}^{(8)} = 0.321 \times 10^{-3}$ であるから $\text{Gr Sc} \mid \partial \text{ c}_s / \partial t \mid_{\text{max}} = 1843$ という値が得られた。理論値よりも8%程大きな値であるが臨界基板距離を説明するには、十分な値であると考えられる。即ち、図4に於いて基板間距離が1.0mmを境界として成長速度が急激に変化するの、無次元数Rが流れを生じる臨界値を超えるためであると考えられる。この流れにより溶質場が非対称となり、上方Si基板のみが成長すると考えられる。

4. 結論

シリコン基板対向型の溶液成長法に於ける臨界基板間距離の意味が摂動法を用いて支配方程式を解析的に解くことにより明らかとなった。併せて溶質場の不安定性がベナール対流と類似の構成をなすことが示され、不安定性を示す無次元数が $\text{Gr Sc} \mid \partial \text{ c}_s / \partial y \mid$ で与えられることが判明した。

5. 参考文献

- (1) S. M. Sze, Semiconductor Devices Physics and Technology, John Wiley & Sons (1985).
- (2) M. Saitou and S. Itomura, J. Materials Science, 5(1997) 321.
- (3) B. J. Baliga, J. Electrochem. Soc., 5C(1986)133.
- (4) B. J. Baliga, J. Electrochem. Soc., 598(1978)125.
- (5) C. D. Thurmond and M. Kowalchik, Bell System Tech. J., 39(1960) 169.
- (6) 金属データブック, 日本金属学会編, 丸善(1993).
- (7) S. Chandrasekhar, Hydrodynamic and Hydromagnetic Stability, Dover(1970).
- (8) A. Pellew and R. Southwell, Proc. Roy. Soc. (London), A 176, (1940)312.
- (9) U. S. Bur. Standards, Mechanical Properties of Metal and Alloy, Wahington, 1943.