The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	シリコン単結晶成長プロセスの数値シミュレーションに要求される熱物性値
Author(s)	福山, 博之; 塚田, 隆夫; 渡邉, 匡人 他
Citation	日本結晶成長学会誌. 2004, 30(5), p. 364-369
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/26058
rights	日本結晶成長学会
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

The Japanese Association for Crystal Growth (JACG)

シリコン単結晶成長プロセスの数値シミュレーションに要求される熱物性値

Thermophysical Properties Required for Numerical Simulation of Single Crystalline Silicon Growth Processes

福山博之[*1]，塚田隆夫[*2]，渡邉匡人[*3]，田中敏宏[*4]，馬場哲也[*5]，日比谷孟俊[*6]

[*1] 東京工業大学大学院理工学研究科物質科学専攻　[*2] 東北大学多元物質科学研究所
[*3] 学習院大学理学部物理学科　[*4] 大阪大学大学院工学研究科マテリアル応用工学専攻
[*5] 産業技術総合研究所計測標準部　[*6] 東京都立科学技術大学工学部航空宇宙システム工学科

Hiroyuki Fukuyama[*1], Takao Tsukada[*2], Masahito Watanabe[*3], Toshihiro Tanaka[*4], Tetsuya Baba[*5] and Taketoshi Hibiya[*6]

[*1] Dept. of Chemistry & Materials Science, Tokyo Institute of Technology
[*2] Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University
[*3] Dept. of Physics, Gakushuin University
[*4] Dept. of Materials Science & Processing, Osaka University
[*5] Materials Properties & Metrological Statistics Division, National Institute of Advanced Industrial Science & Technology
[*6] Dept. of Aerospace Engineering, Tokyo Metropolitan Institute of Technology

(recieved for publication　November 12, 2003)

Thermophysical properties required for numerical simulation of silicon crystal growth processes have been investigated from Japanese silicon wafer producers. Results from the survey are presented for molten silicon, crystalline silicon and refractory materials. Thermal transport properties such as thermal conductivity of both melt and crystal are greatly important. Mechanical properties such as elastic constant of the crystal are required especially at high temperatures. Thermal transport properties of refractory materials are also essential for the global analysis of heat transfer in the furnace. However, refractory data have been kept confidential.

E-mail : fukuyama@cms.titech.ac.jp

東京工業大学大学院理工学研究科物質科学専攻
〒152-8552 東京都目黒区大岡山 2-12-1
Dept. of Chemistry & Materials Science, Tokyo Institute of Technology
Ookayama, Meguro-ku, Tokyo, 152-8552, Japan

東北大学多元物質科学研究所
〒980-8577 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1
Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University
Katahira, Aoba-ku, Sendai, 980-8577, Japan

学習院大学理学部物理学科
〒171-8588 東京都豊島区目白 1-5-1
Dept. of Physics, Gakushuin University
Mejiro, Toshima-ku, Tokyo, 171-8588, Japan

大阪大学大学院工学研究科マテリアル応用工学専攻
〒565-0871 大阪府吹田市山田丘 2-1
Dept. of Materials Science & Processing, Osaka University
Yamada-oka, Suita, Osaka, 565-0871, Japan

産業技術総合研究所計測標準部門
〒305-8563 茨城県つくば市梅園 1-1-1 中央第 3
Materials Properties & Metrological Statistics Division, National Institute of Advanced Industrial Science & Technology
Umezono, Tsukuba, Ibaraki, 305-8563, Japan

東京都立科学技術大学工学部航空宇宙システム工学科
〒191-0065 東京都日野市旭が丘 6-6
Dept. of Aerospace Engineering, Tokyo Metropolitan Institute of Technology
Asahigaoka, Hino, Tokyo, 191-0065, Japan

NII-Electronic Library Service

The Japanese Association for Crystal Growth (JACG)

§1　はじめに

すでに300 mmシリコンウエハの生産が開始され，今後さらに大口径化が進行する傾向にある昨今，現在も世界シェアの60％以上をキープするわが国のシリコンウエハ産業において，今後も国際競争力を維持し，シリコン結晶成長プロセスの基盤技術を支えるために，シリコン融液の流動だけでなく結晶と炉材を含む総合的な熱流動解析シミュレーションの高精度化が求められている．最近の数値シミュレーション技術については，本号に塚田ら[1]の解説があり，シミュレーション技術の高精度化の必要性が述べられている．このような状況下，数値シミュレーションの入力データとして，熱物性値の重要性を改めて認識するため，筆者らは，2002年6月～8月に日本のシリコンウエハ製造企業に対し，シリコン融液，結晶および炉材の熱物性値の重要度に関するアンケート調査を行った．本報告は，そのアンケート調査結果および並行して行った大口径ウエハ製造および熱流動解析に従事されている諸氏へのインタビューの内容をまとめたものである．また，高温融体の熱物性の高精度測定や熱流動現象の正確な理解は地上では難しく，微小重力環境の利用が効果的であることが実証されているが[2,3]，今後そのような微小重力環境での測定に対する企業側の要望についてまとめた内容についても報告する．

§2　アンケート結果

2.1　シリコン融液，結晶および炉材の熱物性値

アンケートは国内シリコンウエハ製造企業において，熱流動解析，結晶成長および結晶評価に直接従事しておられる現役諸氏に依頼し，(A) シリコン融液，(B) 結晶，(C) 炉材の熱物性値の重要性を数値シミュレーションの観点から5段階評価していただいた．**Fig. 1** (A), (B), (C) にシリコン融液，結晶および炉材に関する熱物性値の重要度をレーダーチャートに示し，**Table 1** (A), (B), (C) にその評価理由およびシミュレーションに使用している物性値をまとめた．

(A) シリコン融体：

特に熱伝導率，比熱，密度，放射率の温度依存性とともに表面張力の酸素やドーパント濃度依存性が重要である．酸素は表面活性元素として表面張力の絶対値とその温度依存性を変化させるため流動解析にきわめて重要であるばかりでなく，ゲッターとしての微細なSiO_2粒子を生成させ不純物を除去する役割があるため，SiOの蒸発挙動

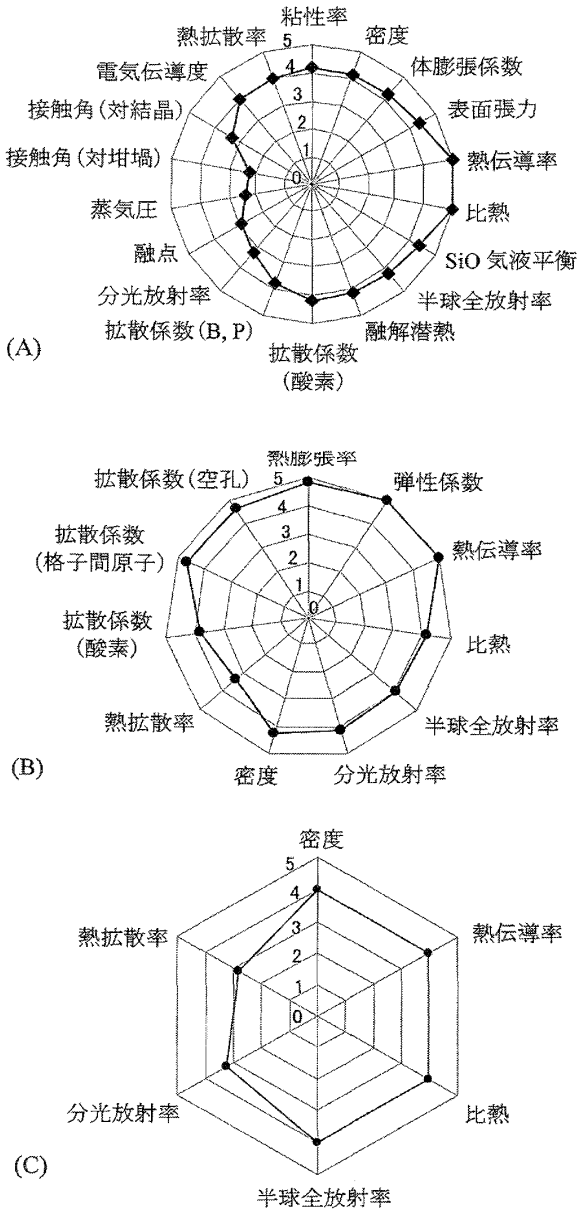

Fig. 1　Results from the survey on the importance of thermophysical properties of (A) molten silicon, (B) crystalline silicon and (C) refractory materials for numerical modeling of silicon crystal growth processes.

NII-Electronic Library Service

The Japanese Association for Crystal Growth (JACG)

および酸素の拡散係数など酸素の物質移動に関わる物性値も重要な熱物性値として挙げられる．また，静磁場中の対流抑制効果を評価するためには，電気伝導率の値が重要となる．未だ多くの物性値

Table 1 (A) Thermophysical properties of molten silicon required for numerical modeling.

熱物性値	重要性	使用している値(出典)
表面張力	・流動解析において温度および酸素濃度依存性の精度向上が必要	FZ：0.7×10^{-4} N/mK（温度係数，実験値とのフィッティングにより決定） 1×10^{-4} N/mK（温度係数）
粘性率	・流動解析において温度および酸素濃度依存性の精度向上が必要	8.85×10^{-4} Pa·s 7×10^{-4} Pa·s 7.47×10^{-4} Pa·s
密度	・流動解析において不可欠 ・熱伝達に大きく影響する物性値であり正確な値が必要	2530 kg/m^3 [7] 2490 kg/m^3 2500 kg/m^3
体膨張係数	・流動解析において不可欠 ・熱伝達に大きく影響する物性値であり正確な値が必要	1.41×10^{-4} 1/K 1.3×10^{-4} 1/K 1.4×10^{-4} 1/K
熱伝導率	・流動解析において不可欠 ・熱伝達に大きく影響する物性値であり正確な値が必要 ・結晶欠陥形成パラメータV/Gに深く関与しており重要（V：結晶引き上げ速度，G：縦方向の温度勾配）	$67+1\times10^{-4}\times T$(K) W/mK 56 W/mK 66 W/mK 60.0 W/mK 67 W/mK
熱拡散率	・流動解析において不可欠 ・熱伝達に大きく影響する物性値であり正確な値が必要	2.3×10^{-5} m^2/s 1.2×10^{-5} m^2/s
比熱	・流動解析において不可欠 ・熱伝達に大きく影響する物性値であり正確な値が必要	1037 J/kg·K 970 J/kg·K 1048 J/kg·K
半球全放射率	・流動解析において不可欠 ・熱伝達に大きく影響する物性値であり正確な値が必要 ・輻射支配の結晶成長炉内熱輸送を知る上で必要	0.318 0.25 0.3 0.27
分光放射率	・放射率の波長依存性まで考慮するほど精度要求はない，今後のより精密な解析には必要	
拡散係数(酸素)	・流動解析において不可欠 ・結晶内酸素濃度分布の解析に不可欠，特に境界層の取り扱いに重要	$Sc=6.0$（シュミット数） 5×10^{-8} m^2/s 4×10^{-8} m^2
拡散係数(P, B)	・結晶内ドーパント濃度分布の解析に不可欠	5×10^{-8} m^2/s
電気伝導度	・MCZにおける磁場中流動解析に不可欠 ・ドーパント濃度依存性が必要	1.23×10^{6} S/m 1.33×10^{6} S/m 1.25×10^{6} S/m
蒸気圧	・基礎データとしては重要	
Ar ガス - 融液間の SiO の平衡関係	・酸素は大切な制御対象であり，酸素輸送のシミュレーションにおける境界条件として必要	
融点	・結晶成長を考慮したシミュレーションに必要	1685 K [8] 1688 K

NII-Electronic Library Service

The Japanese Association for Crystal Growth (JACG)

融解潜熱	・固液界面形状を正確に推定するために必要	50.2 kJ/mol (1.79 × 10^6 J/kg)[6] 2 × 10^6 J/kg 1.11 × 10^6 J/kg 1.1 × 10^6 J/kg
接触角(対結晶)	・メニスカス界面近傍の形状や現象を正確に再現するために必要	11° 10°–20°
接触角(対ルツボ)	・流動計算では要求ない，将来の精密な解析には温度および酸素濃度依存性のデータが必要	90°

(B) Thermophysical properties of crystalline silicon required for numerical modeling.

熱物性値	重要性	使用している値(出典)
密度	・非定常，相変化の熱解析，応力解析に必要	2330 kg/m^3 2340 kg/m^3 2286.0 kg/m^3 2300 kg/m^3
熱膨張率	・結晶内部の熱応力計算を行う上で必要不可欠，方位依存性のデータが必要 ・融点付近の値は，転位発生との関係で注目	(2.5–4.3) × 10^{-6} 1/K 線膨張係数[6] 4 × 10^{-6} 1/K[4]
熱伝導率	・結晶の温度解析を行う上で，必要不可欠，ドーパント濃度依存性のデータが今後重要となる ・融点付近の値が結晶欠陥形成の推定に必要 ・熱応力計算のため必要	$98.89-9.43\times10^{-2}T+2.89\times10^{-5}T^2$ W/mK 27.2 W/mK 22.0 W/mK ($T>1300$ K) $1.515\times10^5/T^{1.232}$ W/mK ($T<1300$ K) 31 W/mK[4] 167.4 W/mK (273 K), 54.4 W/mK (673 K), 29.3 W/mK (1073 K), 25.1 W/mK (1273 K)
熱拡散率	・熱応力計算のため融点付近の値が重要	0.16 cm^2/s[1]
比熱	・熱応力計算のため融点付近の値が重要	927.4 J/kg·K 1000 J/kg·K 948.4 J/kg·K 900 J/kg·K[4] 700 J/kg·K
半球全放射率	・熱解析のために必要不可欠	0.55 0.5–0.6 0.46 0.6
分光放射率	・熱解析のために必要，併せて低温における赤外線の透過率の温度依存性データも必要	0.7[5]
弾性係数	・大口径化に伴い，熱応力解析も重要となり，特に高温部の正確な値が望まれる ・有転位化現象解明の鍵であるが，融点から1000 ℃までの良いデータがない． ・方位依存性，温度依存性のデータが必要 ・融点付近の値は，転位発生との関係で注目度◎ ・結晶の変形，酸素析出挙動解析のため必要	$C_{11}=1.657$, $C_{12}=0.639$, $C_{44}=0.7956$, $S_{11}=0.768$, $S_{12}=-0.214$, $S_{44}=1.26$, $Sc=0.352$ (単位 C_{ij}:1 × 10^{12} dyn/cm^2, S_{ij}:1 × 10^{-12} cm^2/dyn)[9] Young 率 190 GPa (111) 面[4]
拡散係数 (酸素)	・酸化物析出挙動予測のため重要	0.13 exp(−2.53 eV/kT) cm^2/s
拡散係数 (格子間原子)	・結晶育成中の結晶欠陥 (酸素析出，空洞欠陥) の形成をシミュレーションする上で重要	1165 exp(−2 eV/kT) cm^2/s
拡散係数 (空孔)	・結晶育成中の結晶欠陥 (酸素析出，空洞欠陥) の形成をシミュレーションする上で重要	886 exp(−2.132 eV/kT) cm^2/s

NII-Electronic Library Service

The Japanese Association for Crystal Growth (JACG)

(C) Thermophysical properties of refractory materials required for numerical modeling.

熱物性値	重要性	使用している値(出典)
密度	・炉内伝熱シミュレーションに必須	(メーカーとの守秘義務)
熱伝導率	・炉内伝熱シミュレーションに必須(熱伝導率と併せて，赤外線の透過率も重要)	(メーカーとの守秘義務)
熱拡散率	・炉内伝熱シミュレーションに必須	
比熱	・炉内伝熱シミュレーションに必須	(メーカーとの守秘義務)
半球全放射率	・炉内伝熱シミュレーションに必須	グラファイト：0.77 (米国NIST) 断熱材：0.7 石英：0.815
分光放射率	・より精密な炉内伝熱シミュレーションに必要だが，要求多くない	

が混沌としており，各社それぞれの経験と用いているシミュレーターとの兼ね合いで適宜物性値を選択あるいは修正して用いている．これは，融体の物性測定が困難で信頼性の高い物性値が乏しいことを物語っている．

(B) シリコン結晶：

物性測定は比較的容易であるが，酸素，格子間原子および空孔の拡散係数などは，守秘の姿勢が強く表に出にくい．また，転位化現象解明の鍵となる弾性係数などの機械的性質は，融点から1000℃までの高温におけるデータの整備が強く望まれている．

(C) 炉材(グラファイト，断熱材，石英)：

カーボンや断熱材など炉材の材質がシミュレーションに大きな影響を与えるが，カーボンメーカーによっていろいろな材質があるため，カーボンパーツのメーカーや材質名まで押さえないと実質的な意味を成さない．シリコンメーカーにとってどのカーボンメーカーのどの材質を使うか，あるいはシミュレーションを行う上で断熱材の物性値をどう決めるかは各社のノウハウであるため，外部に公開することはかなり難しく，本当にシミュレーションで使用している数値は表に出にくい．また，チャンバー内壁の放射率も炉内環境に大きく影響を及ぼすので，その選定も各社の炉の材質や構造などに依存したノウハウとなっている．

熱物性値が引用されている文献は，「Properties of Silicon」[4]，「シリコンの科学」[5]および「Landolt-Börnstein」[6]などの一般的な成書の他，それらの値をベースに各社経験により修正調整して使用されている．また，炉材に関しては炉材メーカーのカタログ値を採用しているものが多いが，炉材メーカーとの守秘義務もあり公開されていない．

2.2 微小重力環境での測定への要望

半導体融液は，高温で化学的に活性なため，熱物性測定は困難を極める．このため，電磁浮遊装置などの浮遊技術を使った無容器法による測定が，航空機による放物線飛行[2]や落下塔[3]による微小重力環境で試みられている．産業界からも，宇宙ステーションなどの微小重力環境を利用した高温融体熱物性測定に関して以下のような要望およびコメントを得たので紹介する．

(1) 熱伝導率は成長界面付近の伝熱を知る上で重要であるので，対流の抑制された微小重力環境で測定して欲しい．

(2) 結晶中の酸素やドーパントの濃度は計算と実験の結果が直接比較できる数少ない項目の一つであるが，それらの偏析係数や融液内拡散係数の信頼性が欠けている．対流の抑制された微小重力環境での測定に期待する．

(3) マランゴニ対流は無視できない問題であり，信頼性の高い表面張力データ，また，そのドーパント，酸素，窒素，炭素濃度などの依存性とその評価方法が確立されることを期待する．

NII-Electronic Library Service

The Japanese Association for Crystal Growth (JACG)

(4) マランゴニ対流の解析については単純な系ばかりでなく，メルト-結晶-気相3相共存状態(結晶メニスカスの状況)や相変化中のデータが欲しい．

(5) ウエハ直径が大きくなるにつれて，シリコンメーカーでは，静磁場の利用が結晶育成に際し広まると思われる．静磁場の利用に対して，浮力対流への静磁場効果はかなり解明が進んでいるが，局所的なマランゴニ対流への静磁場効果は地上では調べにくいので，微小重力環境での測定を希望する．

§3 インタビュー概要

8インチから12インチさらにはそれ以上のシリコン結晶の大口径化が進みつつある．12インチの単結晶引き上げは，8インチのノウハウの延長上にはなく熱流動挙動も複雑性を増しており，結晶内の欠陥分布も異なっているなど，経験的な試行錯誤では成り立たない．これが逆に，シリコンウエハ産業における日本の優位性を保っている理由となっている．結晶成長はノウハウの塊であり，12インチは最後の砦といわれる所以である．しかしながら，大口径シリコン引き上げプロセスの最適化を試行錯誤で達成するには，コストおよび時間的に大きな損失(概算：実験1000万円/回，大型石英坩堝300万円/個，1週間)があり得策ではない．このため，シミュレーションと組み合わせた効率のよい実験が切望される．したがって，プロセスモデリングの改良とインプットデータである各種熱物性値の精度向上は必須の課題である．しかしながら，シミュレーションの高精度化についても次に示すように企業の抱える問題は深刻である．

(1) 企業では熱物性測定できない

1企業で熱物性値測定を行う場合，費用負担(概算：人件費＋実験費＝2000万円/年)を強いられるため，もはや1企業では熱物性測定は実行不可能な状況になっている．

(2) シミュレーションの停滞

シミュレーションソフトには自作や市販のものが使用されているが，完全なシミュレーションソフトはなく，6インチ径から始め，大口径化に伴って，実際に合うように物性値を合わせている部分がある．モデルの正当性を検証する必要性があるが，信頼できる物性値がないため，これも困難である．このように，信頼できる物性値がないと，モデルの発達もない．

§4 おわりに

シリコン結晶成長プロセスに関わる熱物性値の整備は，シミュレーションへの入力データとしてだけではなく，モデルの正当性を評価するためにも必要とされるため，早急に企業，大学および国研との連携による熱物性値の高精度測定，評価および推奨地の整理が望まれる．産業技術総合研究所では熱物性の標準化や分散型の熱物性データベースを提唱し，その開発を行っている[10, 11]．また，宇宙環境を利用した浮遊実験による溶融シリコンの高精度熱物性測定計画[12]も進行しており，産官学が一体となった熱物性測定技術およびシミュレーターの開発と熱物性値の標準化およびデータベース化を着実に進行させる必要がある．

謝辞 ご多忙中のところ趣旨をご理解いただき，アンケート調査ならびにインタビューをご快諾いただいたシリコンウエハ企業関係各位に深く御礼申し上げます．

[参考文献]

1) 塚田ら：日本結晶成長学会誌 **30** (5) (2003) 357.
2) T. Hibiya and S. Nakamura : Int. J. Thermophys. **17** (1996) 1191.
3) H. Fujii et al. ; Acta. Mater., **48** (2000) 2933.
4) "Properties of silicon" (Institution of Electrical Engineers, London, 1988).
5) 大見忠弘，新田雄久監修：「シリコンの科学，UCS半導体基盤技術研究会編」(リアライズ社，1996).
6) "Landolt-Börnstein", III/17c.
7) V. M. Glazov *et al.* : "Liquid Semiconductors" (Plenum Press, New York, 1969).
8) L. N. Hjellming *et al.* : J. Crystal Growth, **92** (1988) 371.
9) W.P. Mason : "Physical Acoustics and the Properties of Solids" (Princeton, N. J. : Van Nostrand, New York, 1995).
10) 馬場ら：第23回日本熱物性シンポジウム講演論文集，日本熱物性学会，東京大学，2002年11月，p.36-38.
11) 馬場ら：第24回日本熱物性シンポジウム講演論文集，日本熱物性学会，岡山大学，2002年11月，p.23-25, 59-64.
12) 日比谷ら：第23回日本熱物性シンポジウム講演論文集，日本熱物性学会，東京大学，2002年11月，p.57-59.

NII-Electronic Library Service