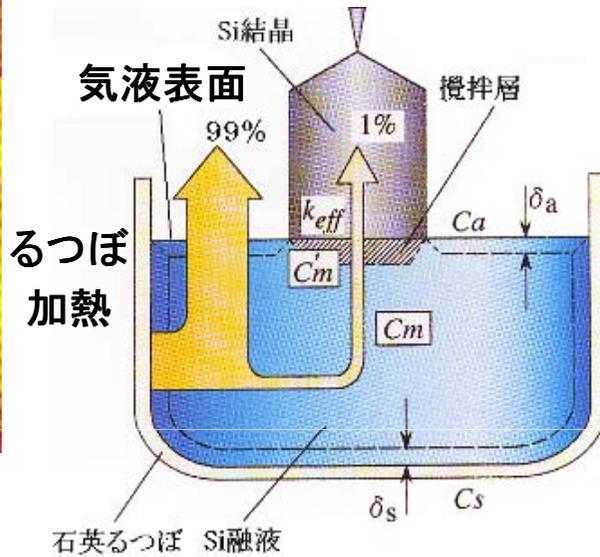
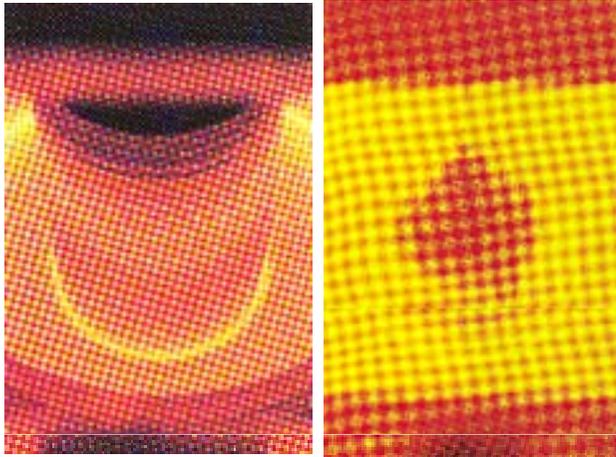


D論研究：
「表面張力対流の基礎的研究」

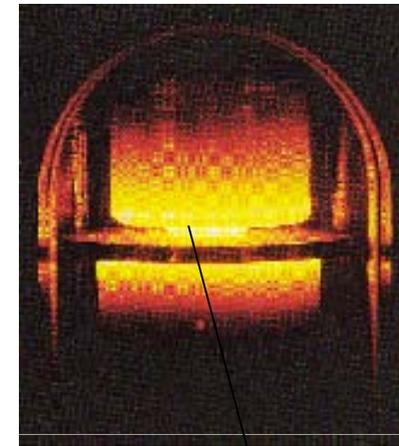
定常Marangoni対流、及び非定常Marangoni対流に関する
実験及び数値解析による検討

Si 単結晶の育成装置

Cz法によるSi単結晶育成



FZ法によるSi単結晶育成



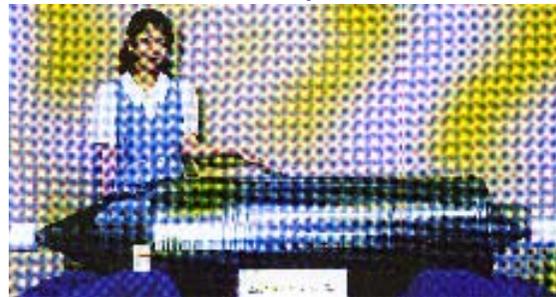
気液表面

大きな温度差を有す気液表面では表面張力対流(Marangoni対流)が顕著

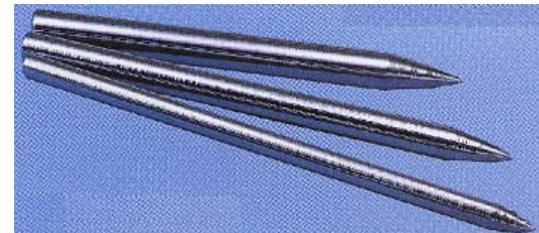
プロセス終了後のウェハ



Cz法により育成したSi単結晶
大口徑



FZ法により育成したSi単結晶
不純物が少ない



背景

- Siの結晶品質は、結晶の熱履歴のみならず融液内の流れのパターン
温度分布、不純物濃度分布の時間変動の影響を強く受ける。
融液の熱流動を出来る限り正しく理解することが、高品質、大口径
半導体単結晶育成装置の設計・改良に必要不可欠である。
- 浮力に基づく自然対流と、表面張力差に基づく対流(Marangoni対流)
が重畳しますので両者を分類して考察する必要がある。
- Marangoni対流の非定常的流れに関する理解は未だに十分とは言えず
実験的・理論的研究の必要性が高い。

目的

定常Marangoni対流、及び非定常Marangoni対流に関する 実験、数値解析による理解

定常Marangoni対流

- ・地上で純粋なMarangoni対流を評価する実験方法の確立
- ・数値解析モデル及び解析コードの開発 (Fortran)
- ・微小液柱 ($\phi = 3\text{mm}$, $L = 3\text{mm}$) NaNO_3 内に生じるMarangoni対流の考察
- ・まとめ1
- ・溶融 NaOH の最大泡圧法を使用した表面張力測定
- ・微小液柱 ($\phi = 3\text{mm}$, $L = 3\text{mm}$)の NaOH 内に生じるMarangoni対流の考察
- ・まとめ2

非定常Marangoni対流

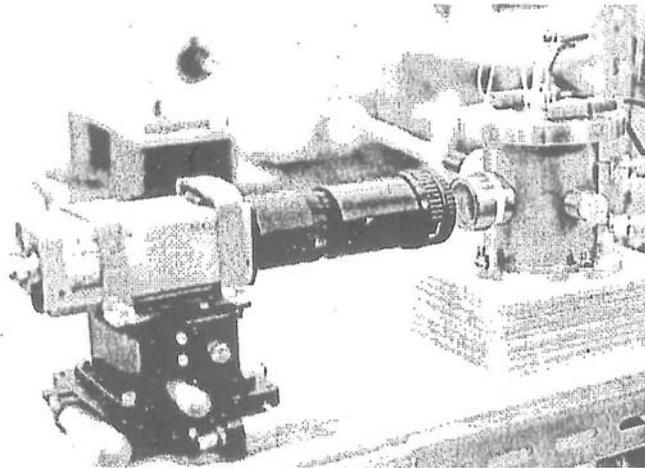
- ・3次元数値解析モデル及び解析コードの開発 (Fortran)
- ・ KCl 液柱内、溶融 Si 液柱内に生じる3次元Marangoni対流の考察
- ・まとめ3

定常Marangoni対流の検討

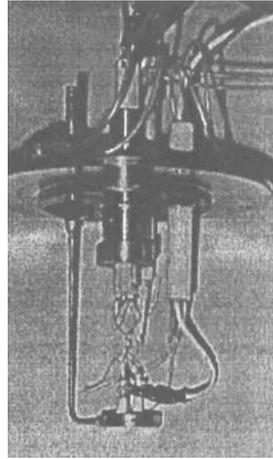
実験： 地上で純粋なMarangoni対流を評価する方法の確立
浮力の影響を無視できるように、微小液柱 ($\phi=2\sim$
3mm, $L=3\text{mm}$)内の熱流動の観察
(Hot-thermo-couple法にて実験)

数値解析：コード開発、その計算結果、実験結果との比較

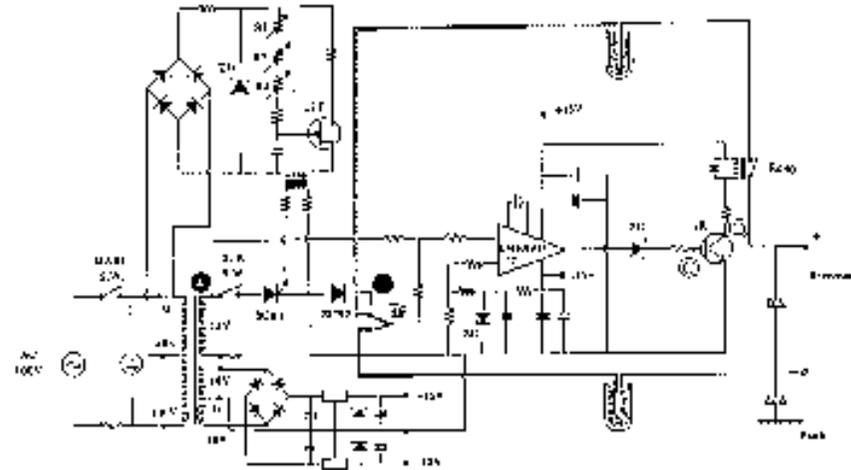
Hot-thermo-couple法を使用した実験装置



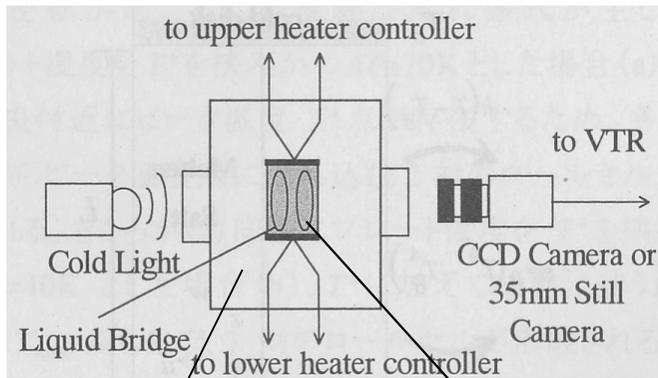
CCDカメラによる白金微粒子の観察



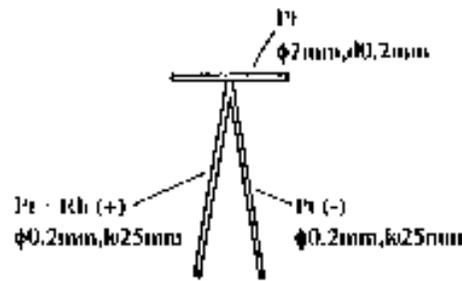
プローブ



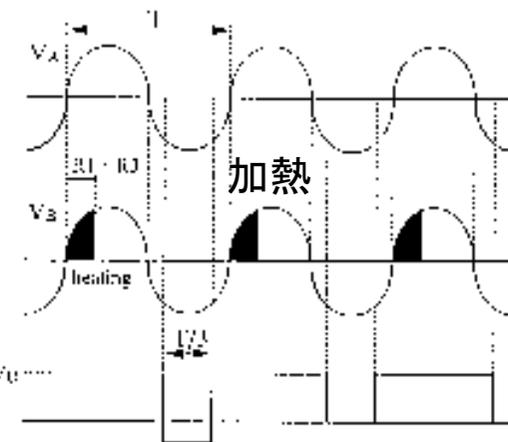
Hot-thermo-couple法の電気回路構成図



Ar雰囲気 白金微粒子
Φ 50μm 観察

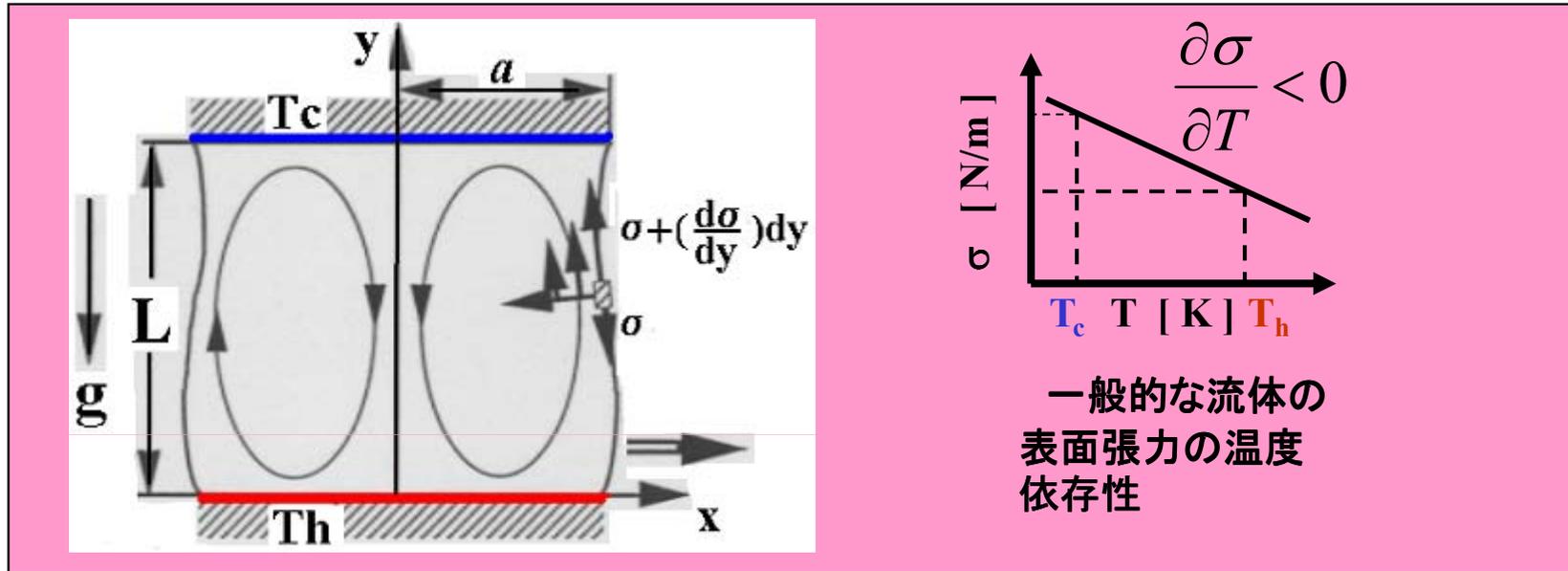


熱電対を融着した
白金円板プローブ構造



温度測定
各点における電圧波形

液柱内でのMarangoni対流の発生機構



Marangoni効果を表す式

$$-\mu \frac{\partial w}{\partial x} = \frac{\partial \sigma}{\partial y} = \boxed{\frac{\partial \sigma}{\partial T}} \frac{\partial T}{\partial y}$$

せん断力

温度勾配

無次元化

$$-\frac{\partial W}{\partial X} = -\text{Re} \frac{\partial \Theta}{\partial Y}$$

$$\text{Re} = \text{Ma} / \text{Pr}$$

$$\text{Pr} = \nu / \alpha$$

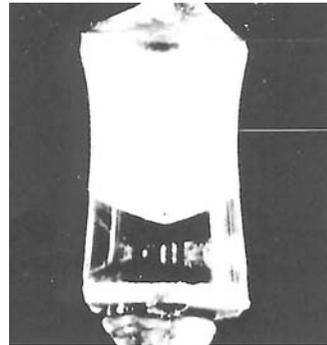
$$\text{Ma} = -\frac{\partial \sigma}{\partial T} \frac{\Delta T a}{\mu \alpha}$$

$$\Theta = \frac{(T - T_m)}{T_h + T_c}$$

$$T_m = (T_h + T_c) / 2$$

微小液柱NaNO3内のMarangoni対流のトレーサ観察結果

融点以下

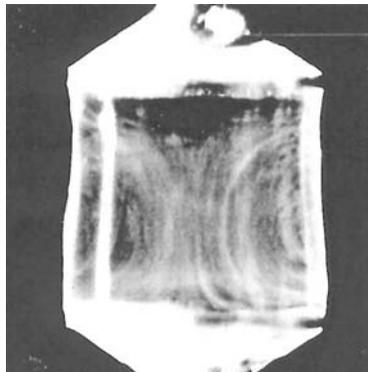


620K

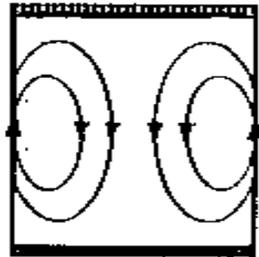


重力加速度
ベクトル方向

620K



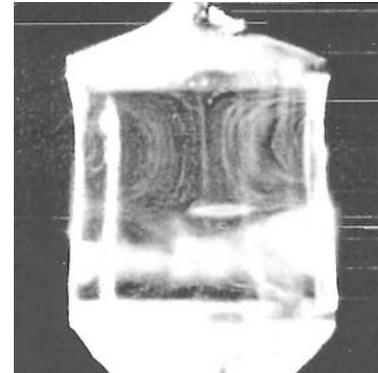
640K



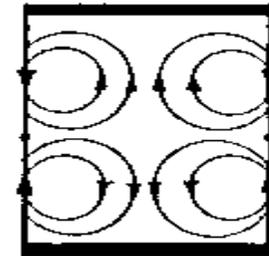
下加熱

軸対称流であること

640K



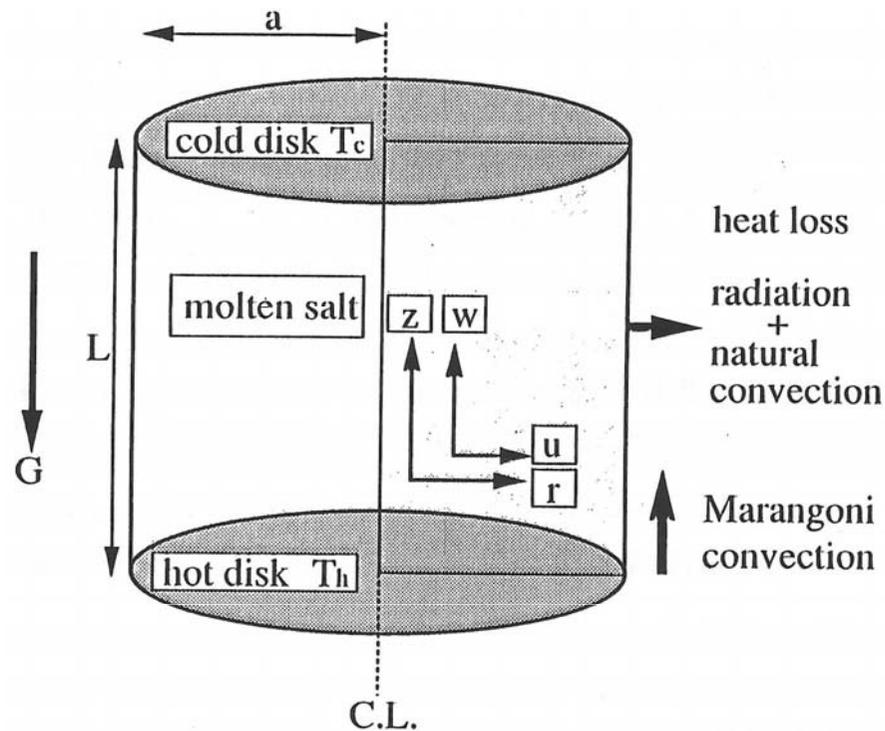
640K



上下等温加熱

浮力対流の影響は小さい

数値解析モデル： 2次元軸対称モデル



仮定

- 1) 液体は非圧縮性流体
- 2) 上下板温度は一定
- 3) 流れは軸対称
- 4) 液表面での変形はないものとする
- 5) 液表面からの輻射及び、周囲気体の自然対流による放熱考慮
- 6) 表面張力の温度係数、粘度及び熱伝導率以外の物性値は一定
- 7) 浮力の効果はBussinesq近似と同等な表現法を使用

2次元軸対称系の基礎方程式

連続の式

$$\rho_m \left\{ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (ru) + \frac{\partial w}{\partial z} \right\} = 0$$

エネルギー方程式

$$\rho_m C_p \left\{ \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial (ruT)}{\partial r} + \frac{\partial (wT)}{\partial z} \right\} = \left\{ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (rq_r) + \frac{\partial}{\partial z} (q_z) \right\}$$

運動方程式

$$\rho_m \left\{ \frac{\partial u}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial (ruu)}{\partial r} + \frac{\partial (wu)}{\partial z} \right\} = -\frac{\partial p}{\partial r} - \frac{1}{r} \frac{\partial (r\tau_{rr})}{\partial r} - \frac{\tau_{\theta\theta}}{r} - \frac{\partial \tau_{rz}}{\partial z}$$

$$\rho_m \left\{ \frac{\partial w}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial (ruw)}{\partial r} + \frac{\partial (ww)}{\partial z} \right\} = -\frac{\partial p}{\partial z} - \frac{1}{r} \frac{\partial (r\tau_{rz})}{\partial r} - \frac{\partial \tau_{zz}}{\partial z} + \rho g$$

$$q_r = -\lambda_{(r)} \frac{\partial T}{\partial r}, \quad q_z = -\lambda_{(r)} \frac{\partial T}{\partial z}$$

$$\tau_{rr} = -2\mu_{(r)} \frac{\partial u}{\partial r}, \quad \tau_{\theta\theta} = -2\mu_{(r)} \frac{u}{r}, \quad \tau_{zz} = -2\mu_{(r)} \frac{\partial w}{\partial z}, \quad \tau_{rz} = -\mu_{(r)} \left(\frac{\partial w}{\partial r} + \frac{\partial u}{\partial z} \right)$$

境界条件

中心軸側 $r=0; u=0, \frac{\partial w}{\partial r}=0, \frac{\partial T}{\partial r}=0$

表面側 $r=a; u=0, \mu_{(r)} \frac{\partial w}{\partial r} = \boxed{\frac{\partial \sigma}{\partial T_r}} \frac{\partial T}{\partial z}$

$$\lambda_{(r)} \frac{\partial T}{\partial r} = h(T - T_{air}) + \epsilon \sigma_0 (T^4 - T_{air}^4)$$

下部板 $z=0; u=0, w=0, T=T_h$

上部板 $z=L; u=0, w=0, T=T_c$

NaNO₃の物性値

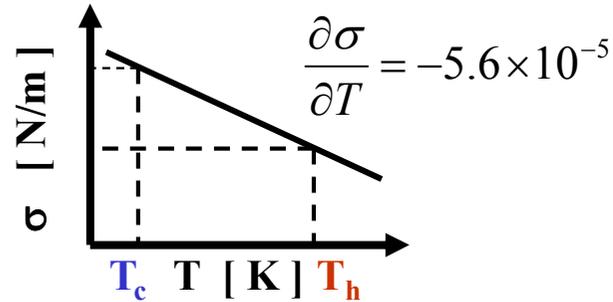


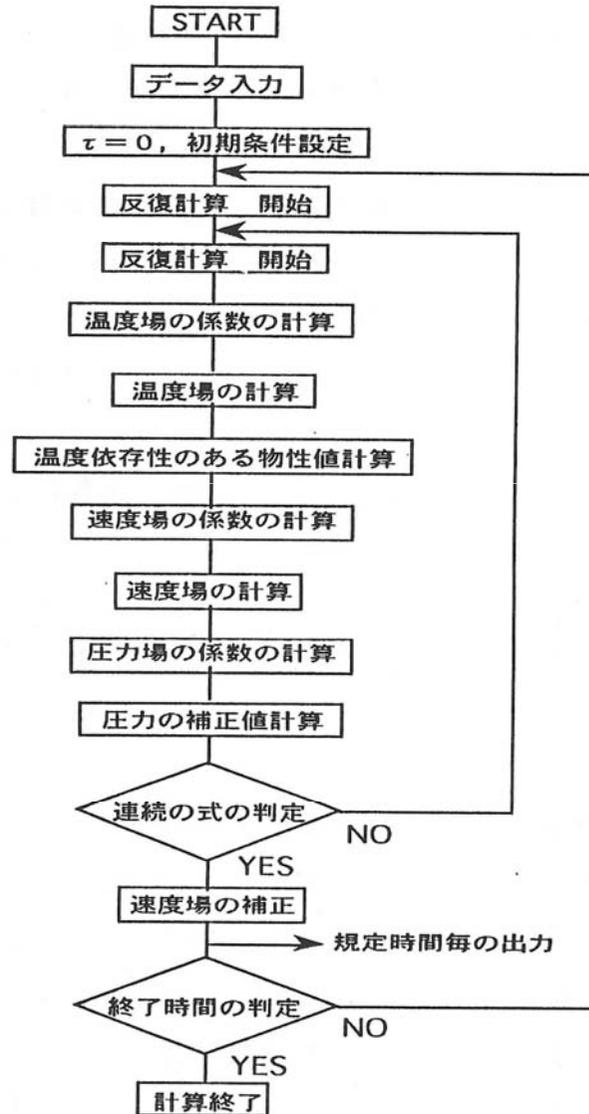
Table 溶融NaNO₃の物性値³⁾とパラメーター

Melting point	T_s	583.0	[K]
Density	$\rho (T) = -0.71193T + 2318.0$		[kg/m ³]
Thermal conductivity	$\lambda (T) = 2.6969 \times 10^{-3}T - 0.40154$		[W/(m · K)]
Viscosity	$\mu (T) = 0.10782 \exp(1934/T)$		[mPa · s]
Specific heat	C_p	1.82	[kJ/(kg · K)]
Thermal diffusivity	$\alpha (T) = \lambda (T) / Cp / \rho$		[m ² /s]
Kinematic viscosity	$\nu (T) = \mu (T) / \rho$		[m ² /s]
Surface tension	σ	119.7	[mN/m]
	$\partial \sigma / \partial T$	-5.6×10^{-5}	[N/m/K]
Thermal expansion			
coefficient	$-(1/\rho)(\partial \rho / \partial T)$	3.56×10^{-4}	[K ⁻¹]
radius	a	1.5	[mm]
Zone length	L	3	[mm]
temperature of ambient gas	T_{air}	300	[K]

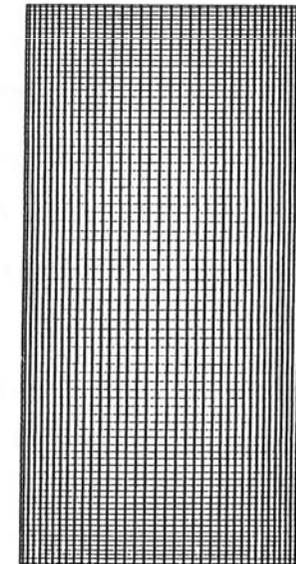
数値解析フロー 及び使用したメッシュ

SIMPLE法

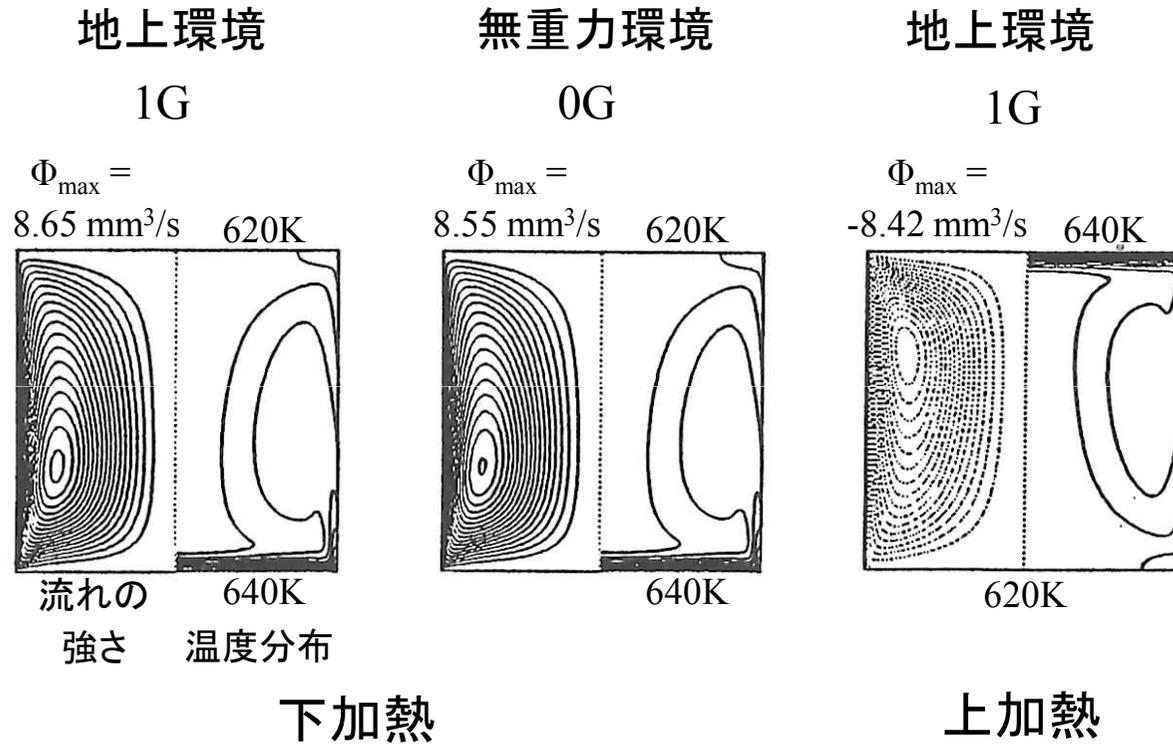
連続の式を満たすまで圧力、速度を補正する



$As = 2$
(41 × 82)

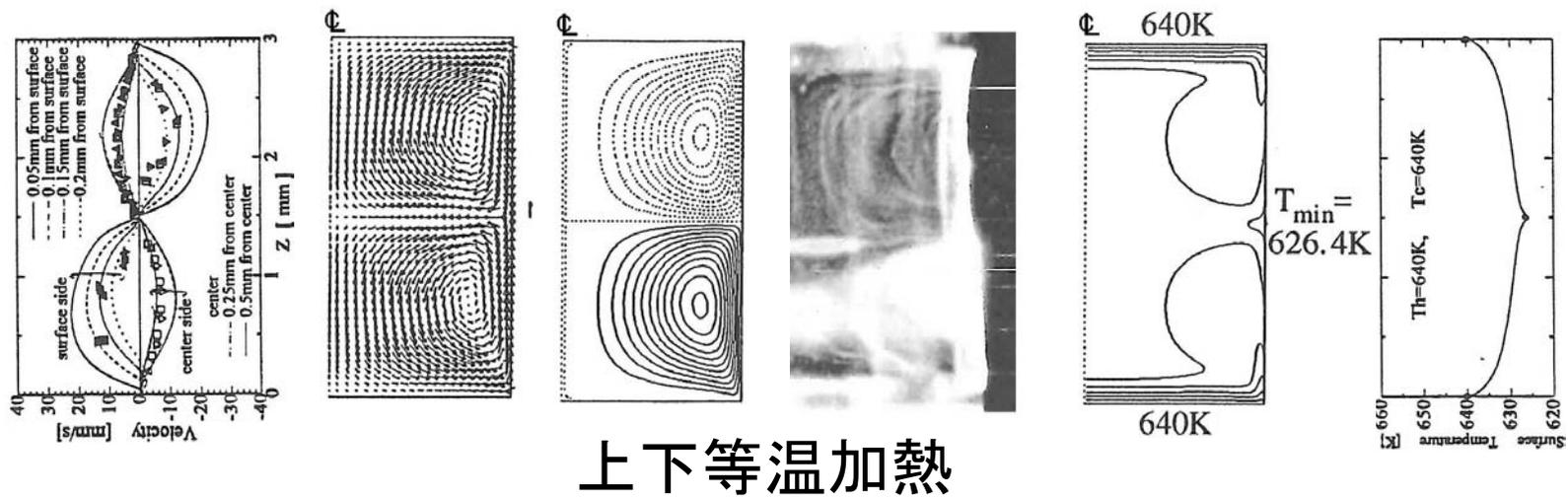
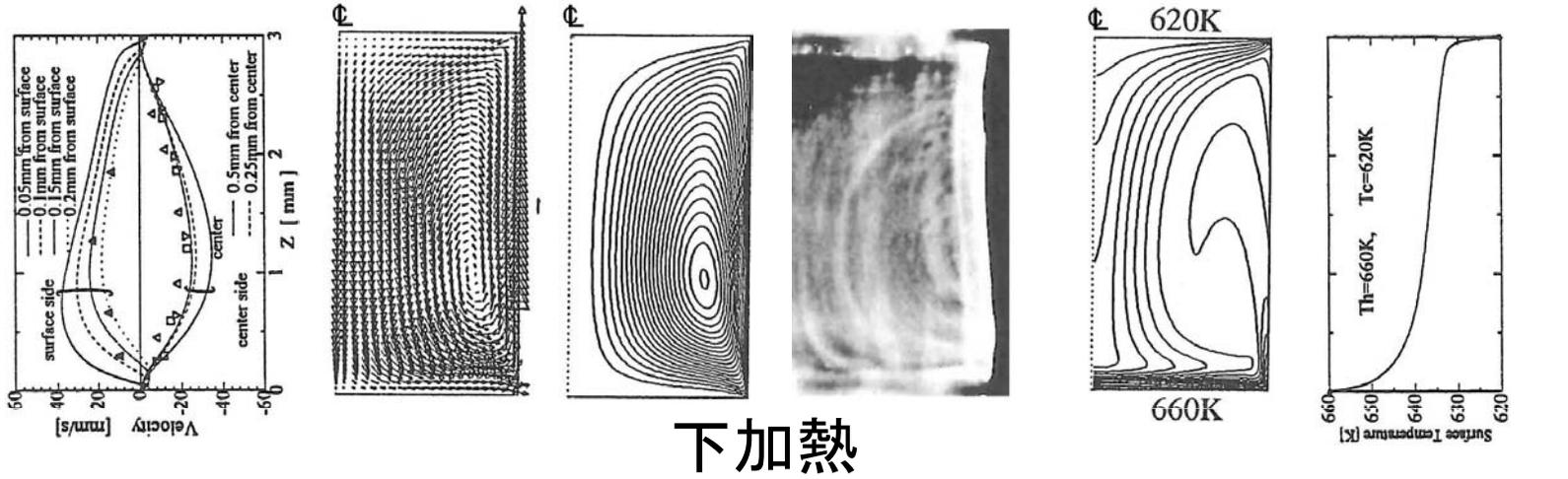


微小液柱NaNO₃内のMarangoni対流の解析結果



微小液柱NaNO₃内のMarangoni対流の解析結果

1G



まとめ1

実験法にHot-thermo-couple法を使用し、 NaNO_3 微小液柱内($\phi=2\sim 3\text{mm}$, $L=3\text{mm}$)のMarangoni対流の温度計測・制御、トレーサ観察実験を行った。

今回行った温度制御範囲では流れは軸対称流であることを確認した。

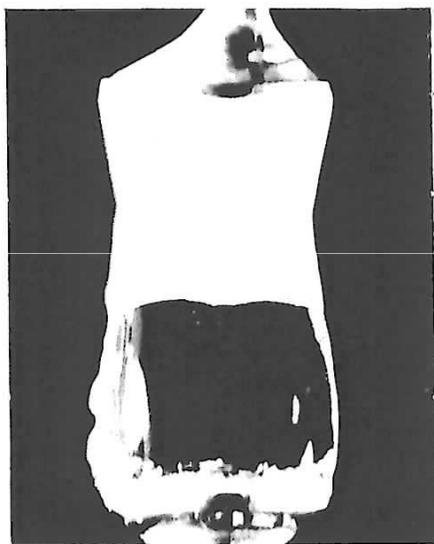
数値解析では、2次元軸対称系のモデルを仮定して、円筒座標系の連続の式、運動方程式、エネルギー方程式、境界条件を使用して解析を行った。

実験、数値解析により、液柱の中心軸が重力方向とが一致する場合には、微小液柱内の流れは、自然（浮力）の影響のない、ほぼ純粋なMarangoni対流の挙動を示すことを確認した。

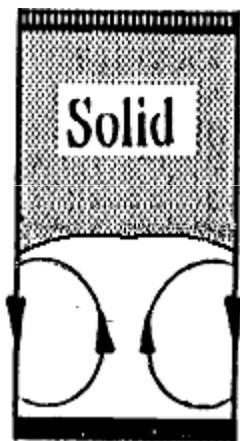
また、トレーサ観察により計測した流速と、数値解析により求めた流速が良く一致することを確認した。

微小液柱NaOH内のMarangoni対流のトレーサ観察結果

融点以下



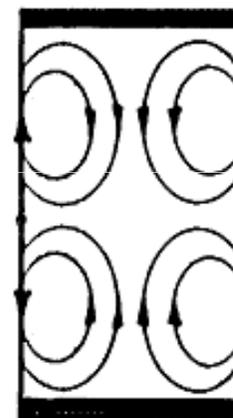
融点以上



融点以上(近傍)



融点以上(近傍)



重力加速度
ベクトル方向

NaOHの物性値

溶融NaOHの表面張力を
最大泡圧法で測定し $T^*=$
723.1Kで極大値を示す特異
な性質を有すこと再確認した

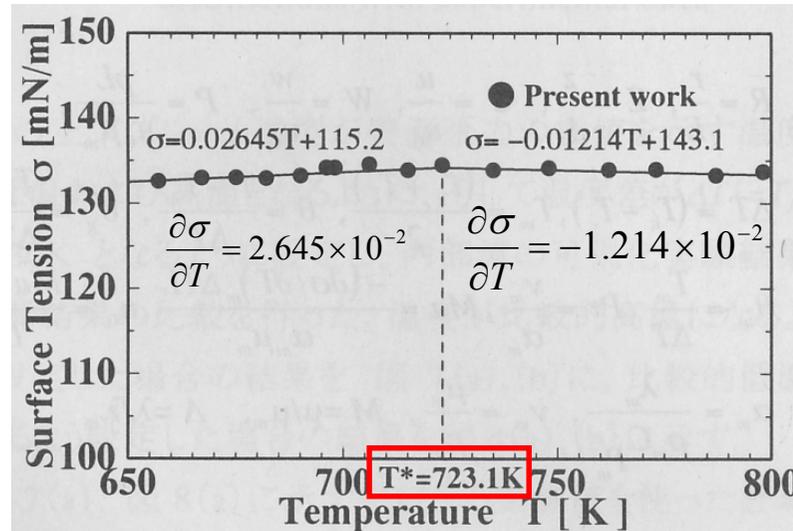
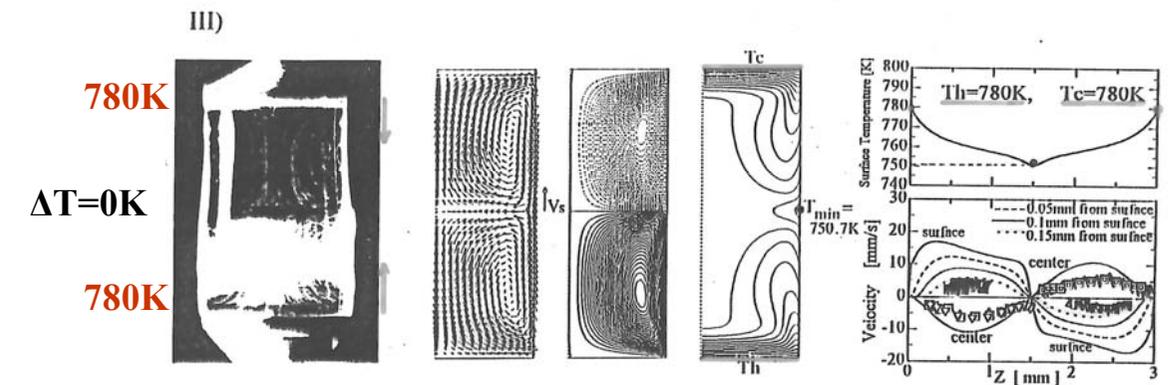
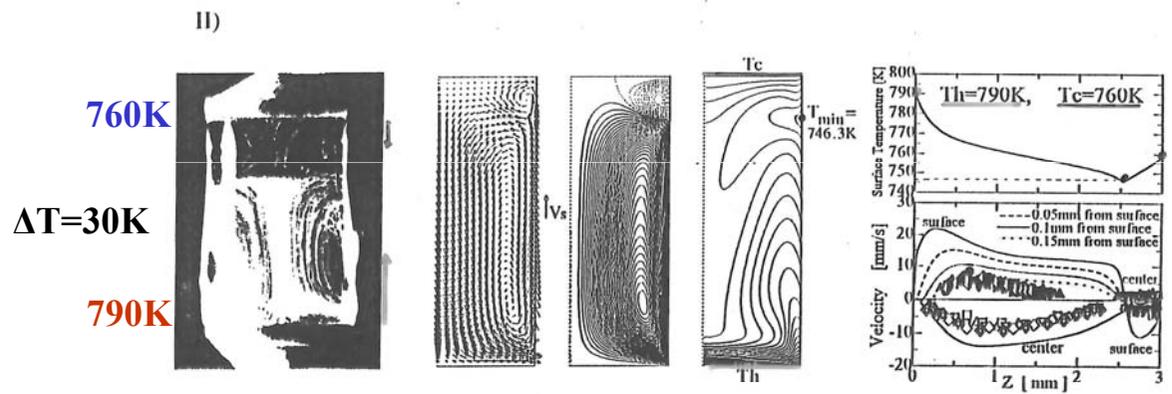
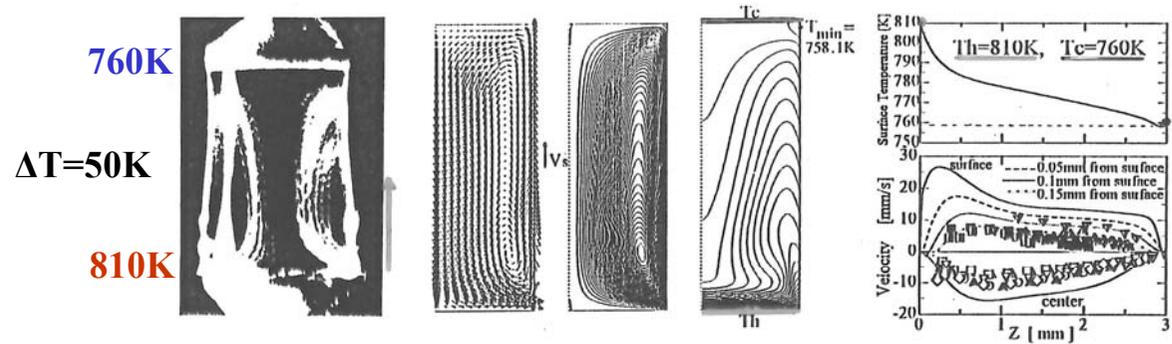
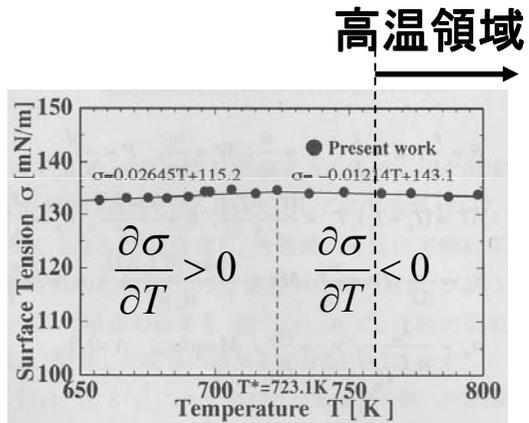


Table 溶融NaOHの物性値¹⁰⁾とパラメーター

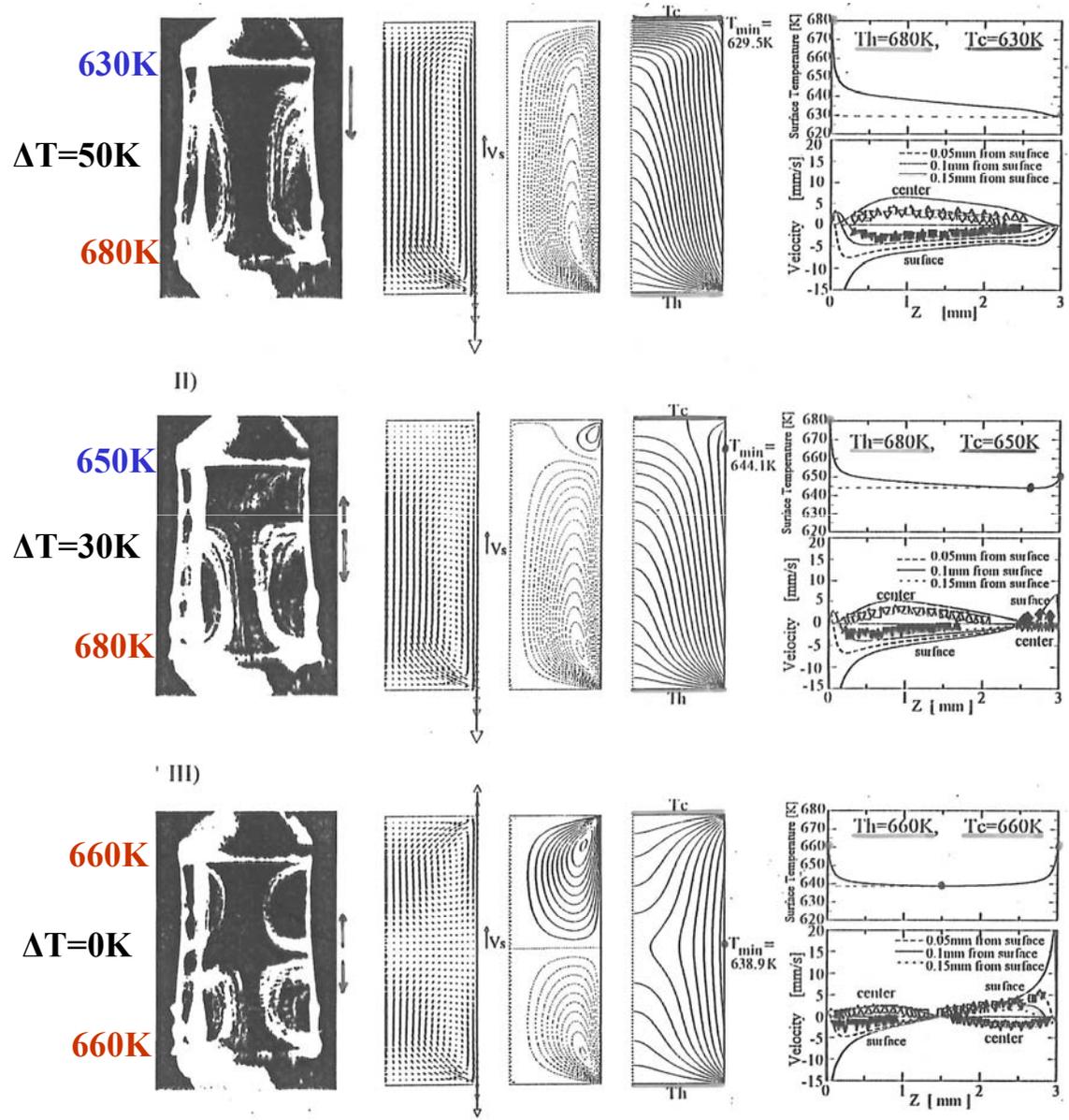
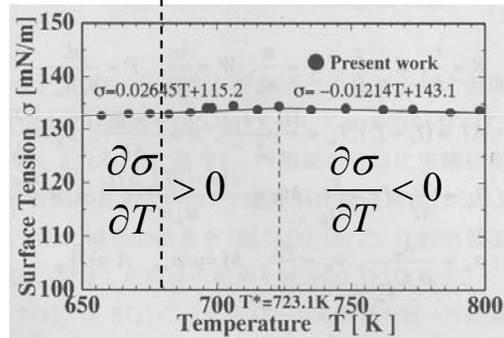
Melting point	T_s	593.0	[K]
Density	$\rho(T) = -0.480T + 2069$		[kg/m ³]
Thermal conductivity	$\lambda(T) = 9.360 \times 10^{-4}T + 0.2796$		[W/(m · K)]
Viscosity	$\mu(T) = 0.07723 \exp(2430/T)$		[mPa · s]
Specific heat	C_p	2.07	[kJ/(kg · K)]
Thermal diffusivity	$\alpha(T) = \lambda(T)/C_p/\rho$		[m ² /s]
Kinematic viscosity	$\nu(T) = \mu(T)/\rho$		[m ² /s]
radius	a	1	[mm]
Zone length	L	3	[mm]
temperature of ambient gas	T_{air}	300	[K]

微小液柱NaOH内のMarangoni対流の実験 & 解析結果 (高温領域)

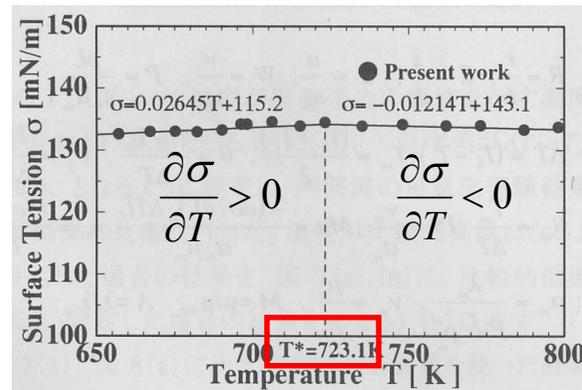


微小液柱NaOH内のMarangoni対流の実験 & 解析結果 (低温領域)

低温領域

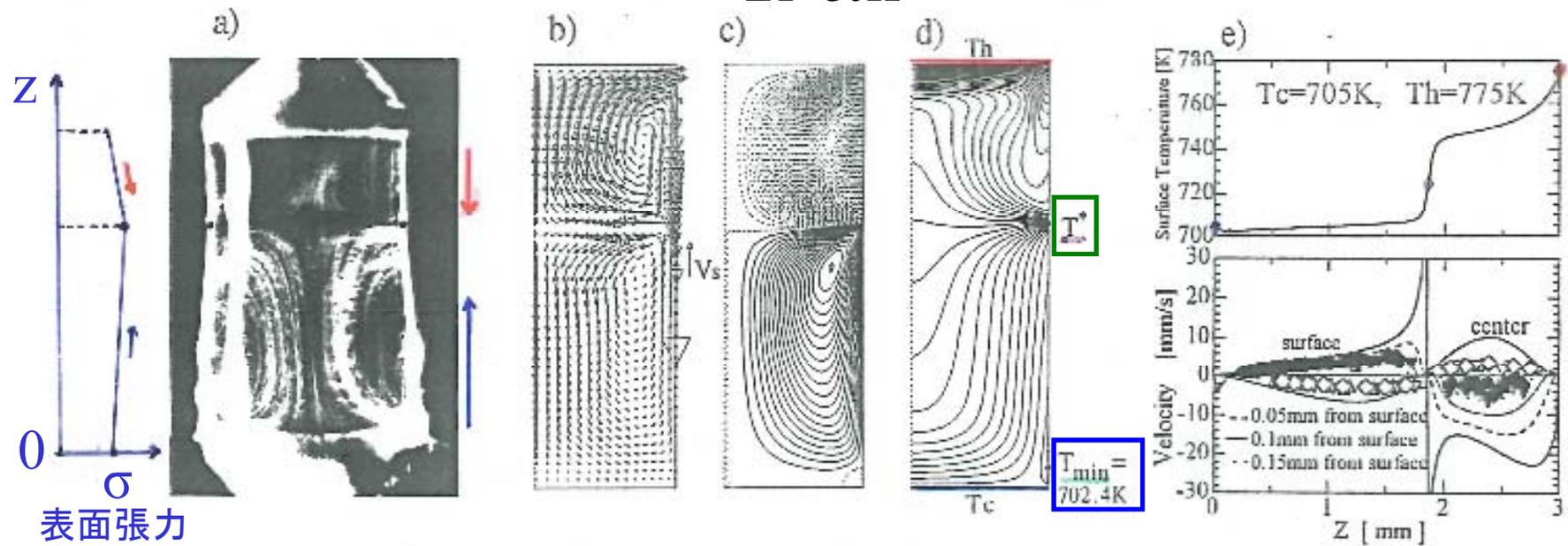


微小液柱NaOH内のMarangoni対流の実験 & 解析結果 (T*近傍域)



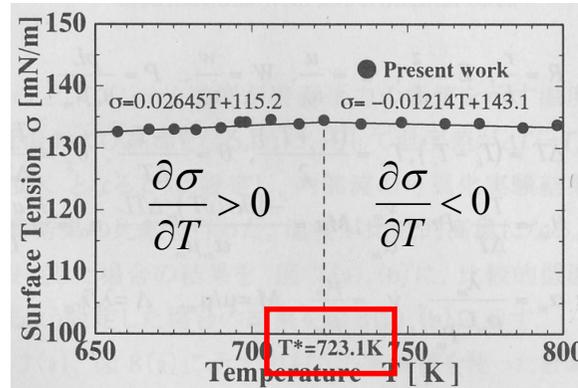
$T_{hot} = 775K$, $T_{cold} = 705K$

$\Delta T = 50K$



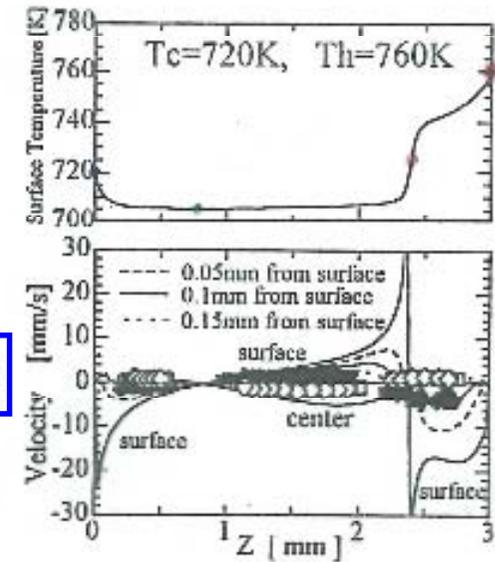
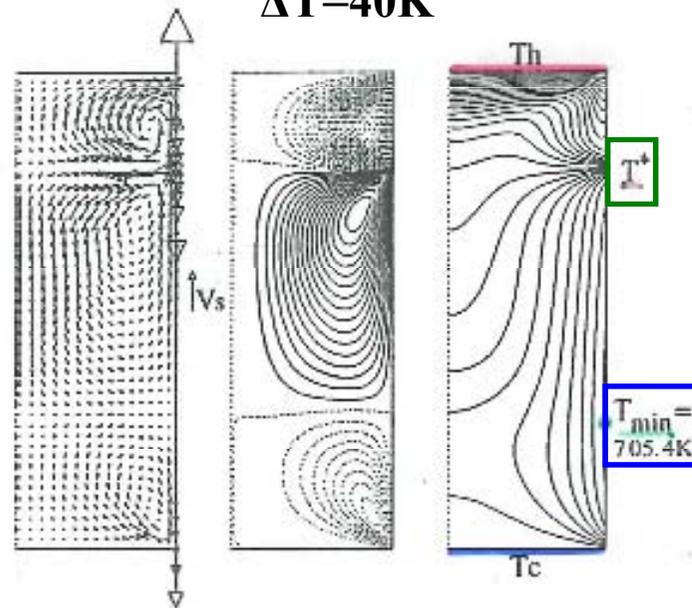
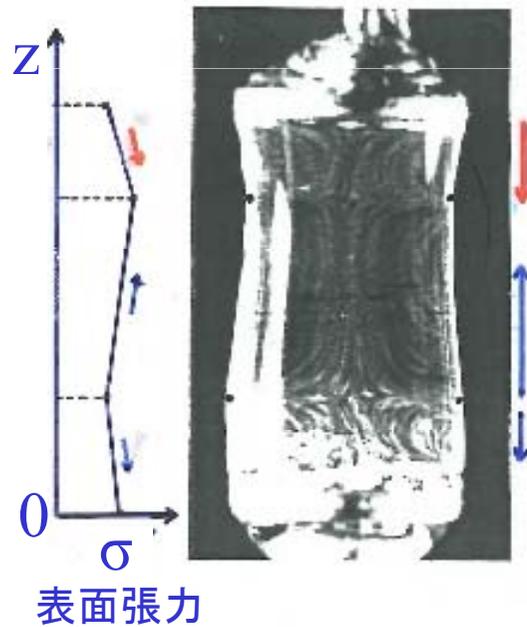
a) 対流パターン, b) 速度ベクトル, c) 流れ関数分布, d) 等温線分布,
 e) 表面温度分布, 表面と中心軸付近の実測値及び解析結果の軸方向速度成分の比較

微小液柱NaOH内のMarangoni対流の実験 & 解析結果 (T*近傍域)



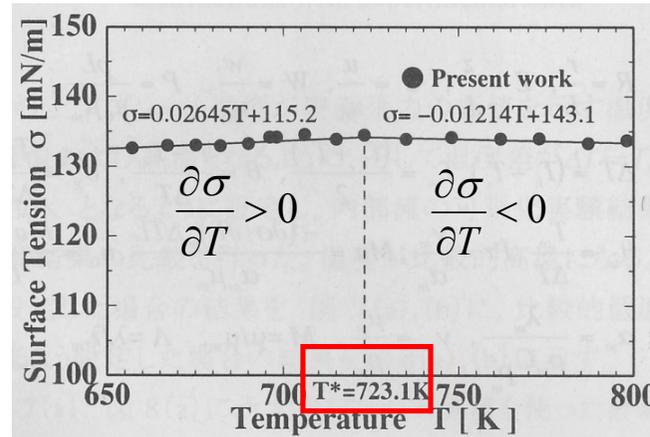
$T_{hot} = 760K$, $T_{cold} = 720K$

$\Delta T = 40K$



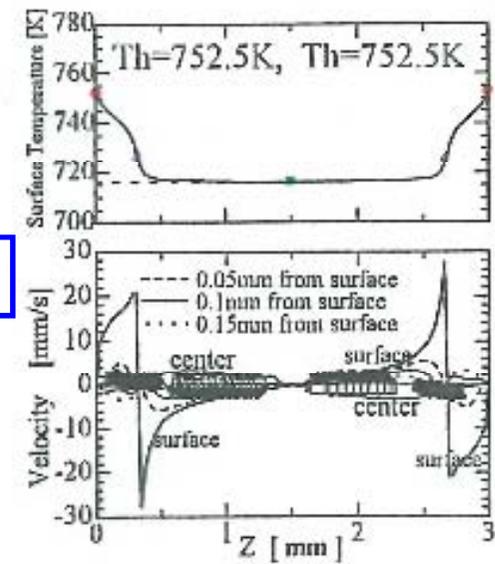
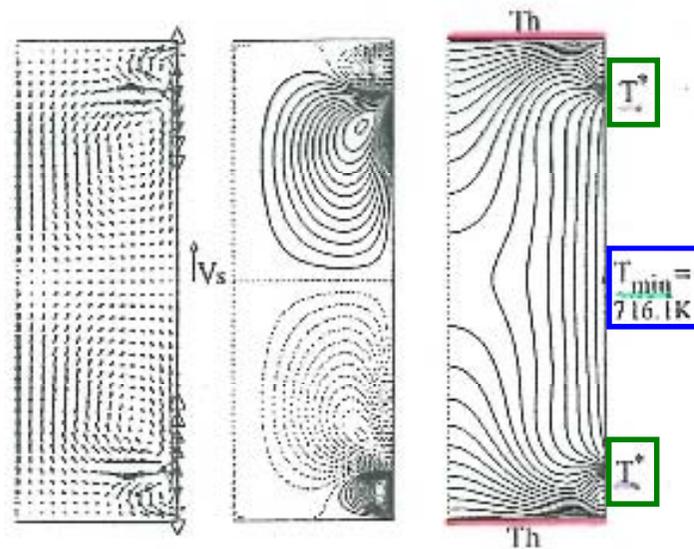
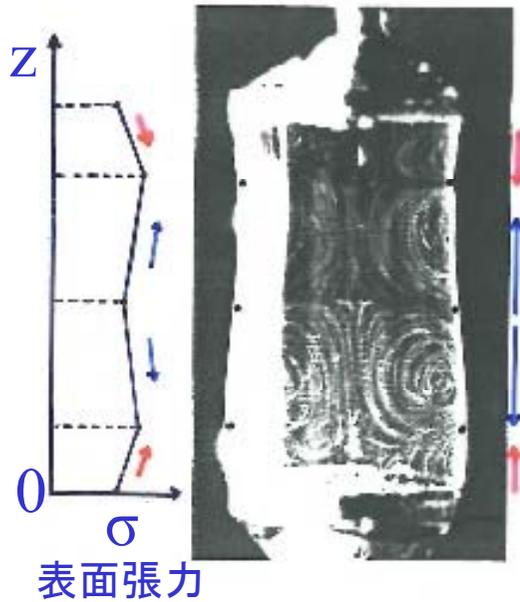
- a) 対流パターン, b) 速度ベクトル, c) 流れ関数分布, d) 等温線分布,
- e) 表面温度分布, 表面と中心軸付近の実測値及び解析結果の軸方向速度成分の比較

微小液柱NaOH内のMarangoni対流の実験 & 解析結果(T*近傍域)



$T_{\text{hot}} = 755\text{K}$, $T_{\text{cold}} = 755\text{K}$

$\Delta T = 0\text{K}$



まとめ2

溶融NaOHの表面張力を最大法圧法によって測定した。その結果、溶融NaOHの表面張力は、 $T^*=723.1\text{K}$ で極大値を示し、融点(593K)から T^* までの温度領域では $\frac{\partial\sigma}{\partial T} > 0$ 、 T^* 以上の温度域では通常流体と同様 $\frac{\partial\sigma}{\partial T} < 0$ となることを確認した。

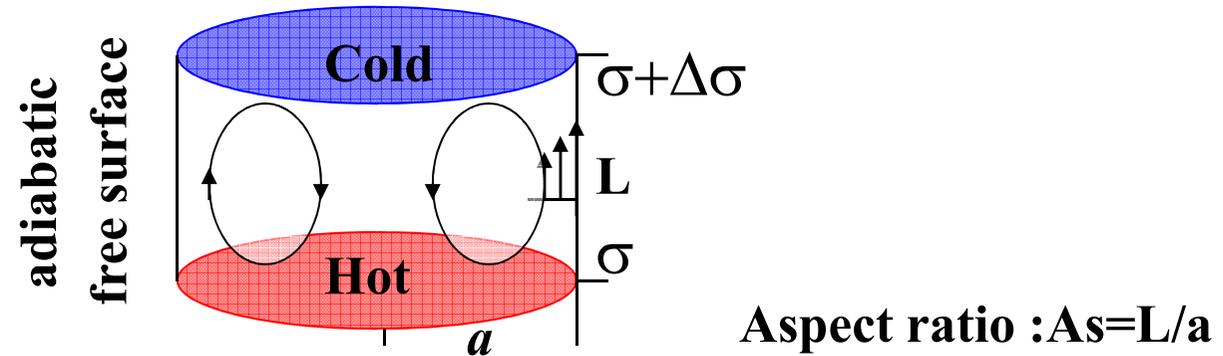
$T > T^*$ におけるMarangoni対流は、 NaNO_3 などと同様な挙動を示すことを計算および実験的に確認した

$T < T^*$ におけるMarangoni対流は、 $\frac{\partial\sigma}{\partial T} > 0$ を反映して通常と逆向きに流れる。また、通常流体のMarangoni対流に比して、流速が小さいこと実験及び数値解析によって確認した。

T^* 周辺の温度域において液柱内に3つ以上の複数のロールセルをもつMarangoni対流が生じることを、実験および数値解析によって確認した。

実験、数値解析で検討したのは、自分たちが最初である。

高Pr流体 (KCl)、低Pr流体 (溶融Si)の液柱内に生じる 3次元Marangoni対流



非線形3次元数値解析

各々のPr 数 (Pr=1.02, 0.01)流体の液柱内3次元流れに及ぼすパラメータの影響

3次元Marangoni 対流の特性, 温度場, 速度場の詳細

遷移挙動

臨界条件

数値解析モデル：3次元モデル

Continuity equation

$$\frac{U}{R} + \frac{\partial U}{\partial R} + \frac{1}{R} \frac{\partial V}{\partial \theta} + \frac{\partial W}{\partial Z} = 0$$

Navier-stokes equation

$$\begin{aligned} \mathbf{R}: \quad & \frac{\partial U}{\partial \tau} + U \frac{\partial U}{\partial R} + \frac{V}{R} \frac{\partial U}{\partial \theta} - \frac{V^2}{R} + W \frac{\partial U}{\partial Z} \\ & = -\frac{\partial P}{\partial R} + \frac{\partial}{\partial R} \left\{ \frac{1}{R} \frac{\partial (RU)}{\partial R} \right\} + \frac{1}{R^2} \frac{\partial^2 U}{\partial \theta^2} - \frac{2}{R^2} \frac{\partial U}{\partial \theta} + \frac{\partial^2 U}{\partial Z^2} \end{aligned}$$

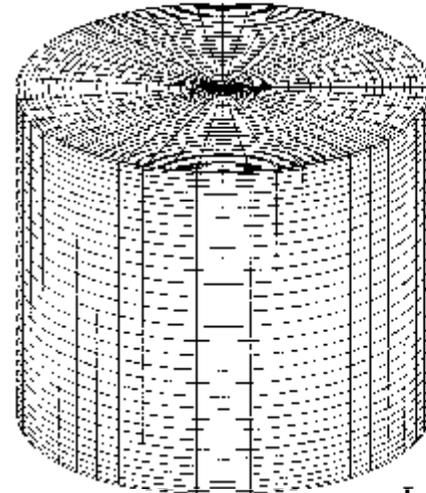
$$\begin{aligned} \boldsymbol{\theta} \quad & \frac{\partial V}{\partial \tau} + U \frac{\partial V}{\partial R} + \frac{V}{R} \frac{\partial V}{\partial \theta} + \frac{UV}{R} + W \frac{\partial V}{\partial Z} \\ : \quad & = -\frac{1}{R} \frac{\partial P}{\partial \theta} + \frac{\partial}{\partial R} \left\{ \frac{1}{R} \frac{\partial (RV)}{\partial R} \right\} + \frac{1}{R^2} \frac{\partial^2 V}{\partial \theta^2} + \frac{2}{R^2} \frac{\partial V}{\partial \theta} + \frac{\partial^2 V}{\partial Z^2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mathbf{Z}: \quad & \frac{\partial W}{\partial \tau} + U \frac{\partial W}{\partial R} + \frac{V}{R} \frac{\partial W}{\partial \theta} + W \frac{\partial W}{\partial Z} \\ & = -\frac{\partial P}{\partial Z} + \frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial R} \left(R \frac{\partial W}{\partial R} \right) + \frac{1}{R^2} \frac{\partial^2 W}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 W}{\partial Z^2} + Gr / Re \Theta \end{aligned}$$

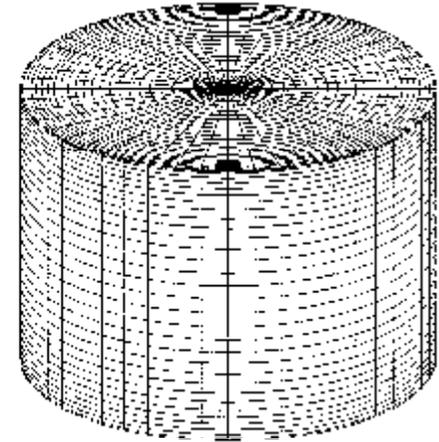
Energy equation

$$Pr \left(\frac{\partial \Theta}{\partial \tau} + U \frac{\partial \Theta}{\partial R} + \frac{V}{R} \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} + W \frac{\partial \Theta}{\partial Z} \right) = \frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial R} \left(R \frac{\partial \Theta}{\partial R} \right) + \frac{1}{R^2} \frac{\partial^2 \Theta}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 \Theta}{\partial Z^2}$$

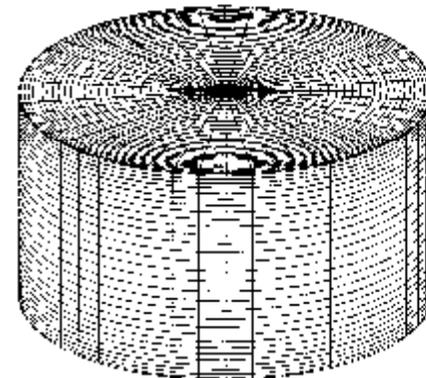
As = 1.6
(JMAX, JMAX, KMAX) = (25, 34, 49)



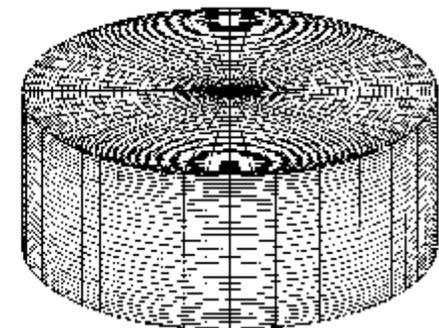
As = 1.33
(26, 32, 49)



As = 1.0
(30, 32, 49)

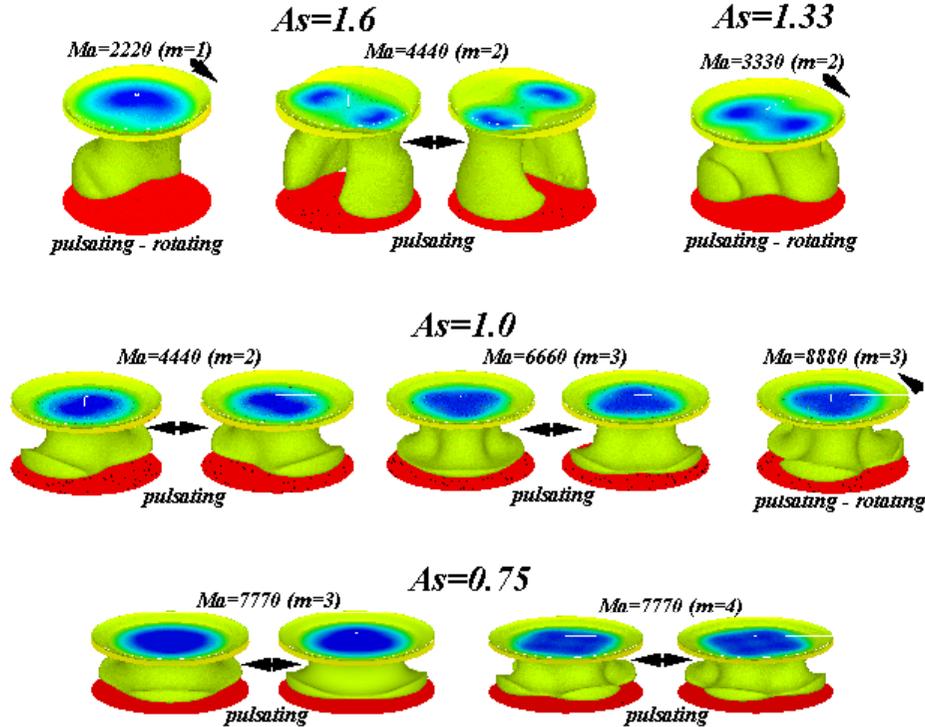


As = 0.75
(34, 32, 57)

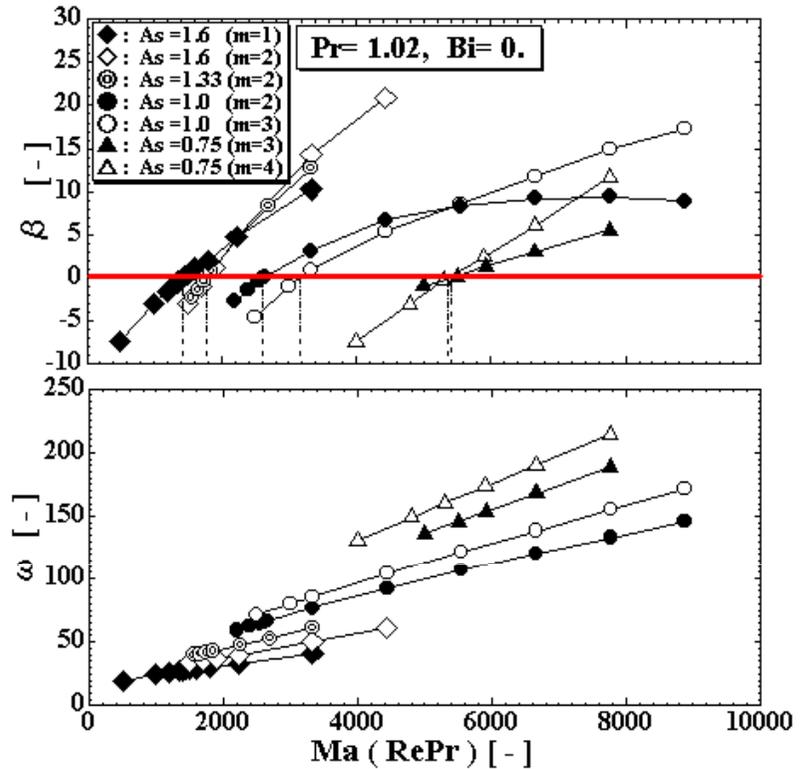


3D. mesh

KClの液柱内に生じる振動型マランゴニ流の臨界条件と波数、モード

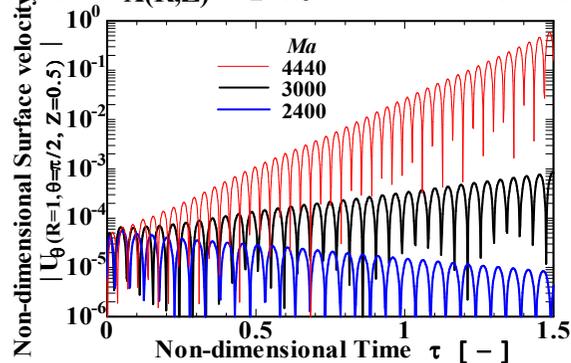


Type and mode of oscillatory Marangoni convection ;
 $Pr=1.02$ and $As=0.75 - 1.60$



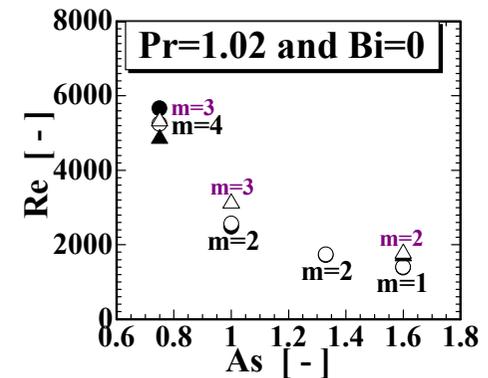
$m=2$

$$X(\tau) = F_{X(R,Z)} \exp((\beta + i\omega)\tau) \sin(m\theta)$$

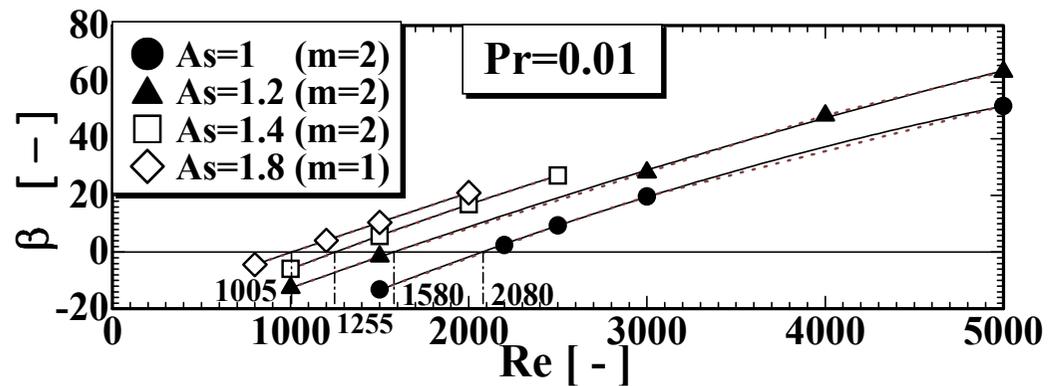
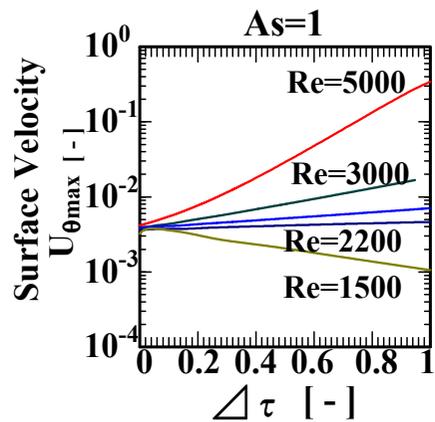
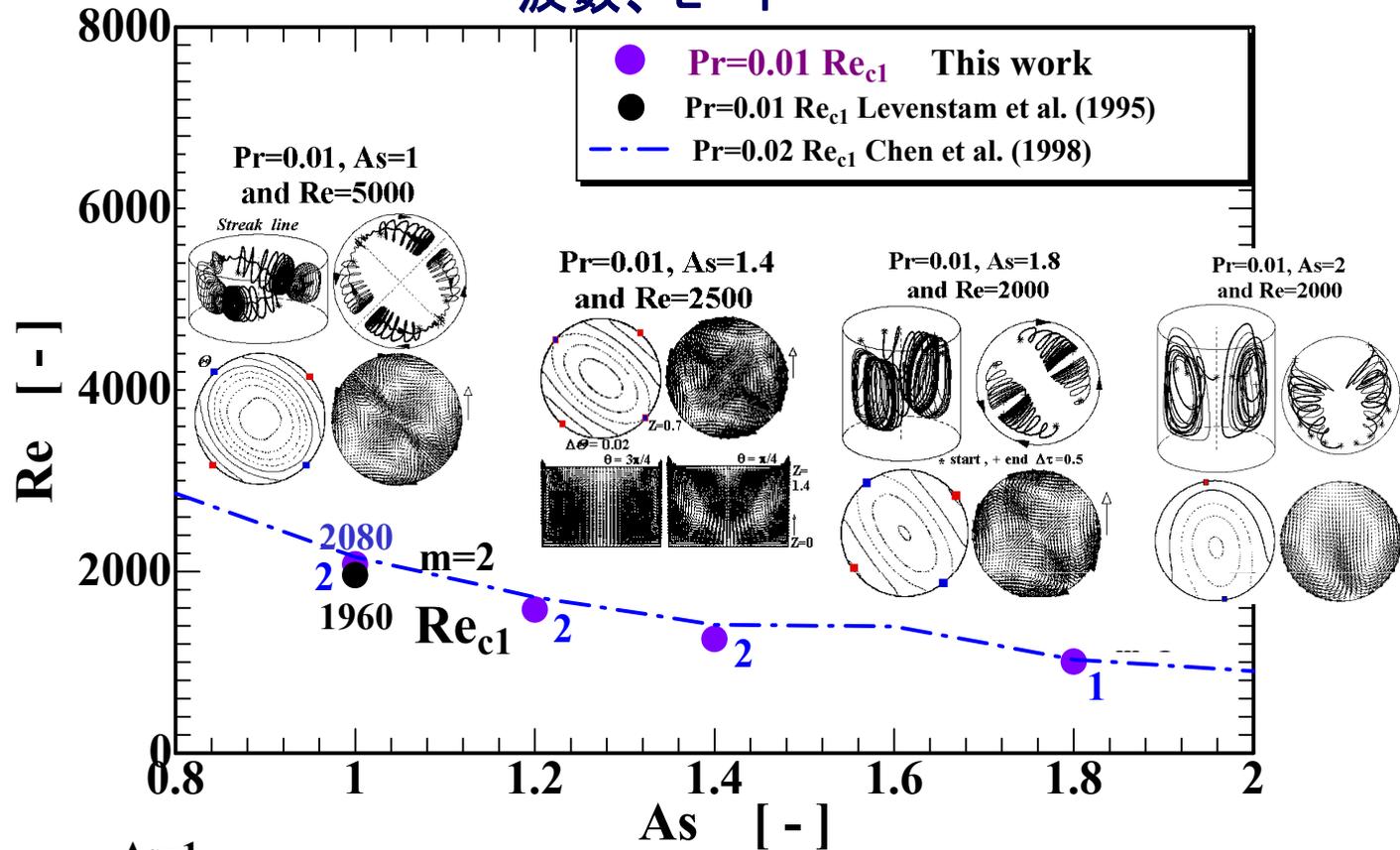


Growth rate constant β and ω as a function of Re.

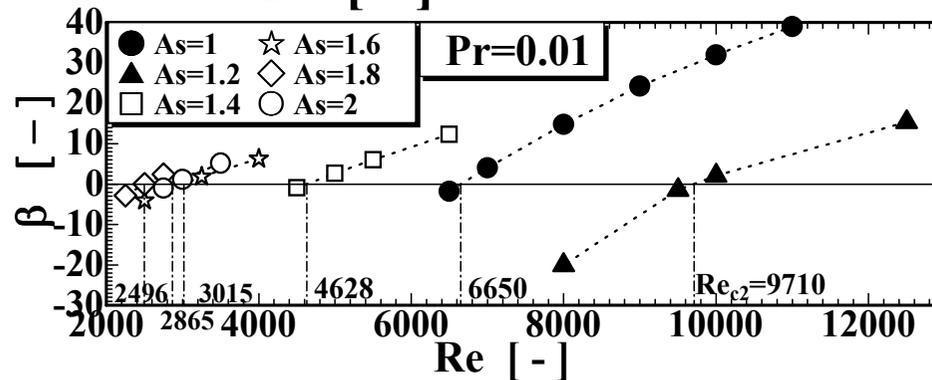
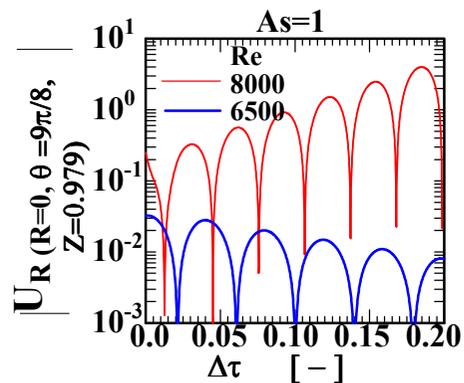
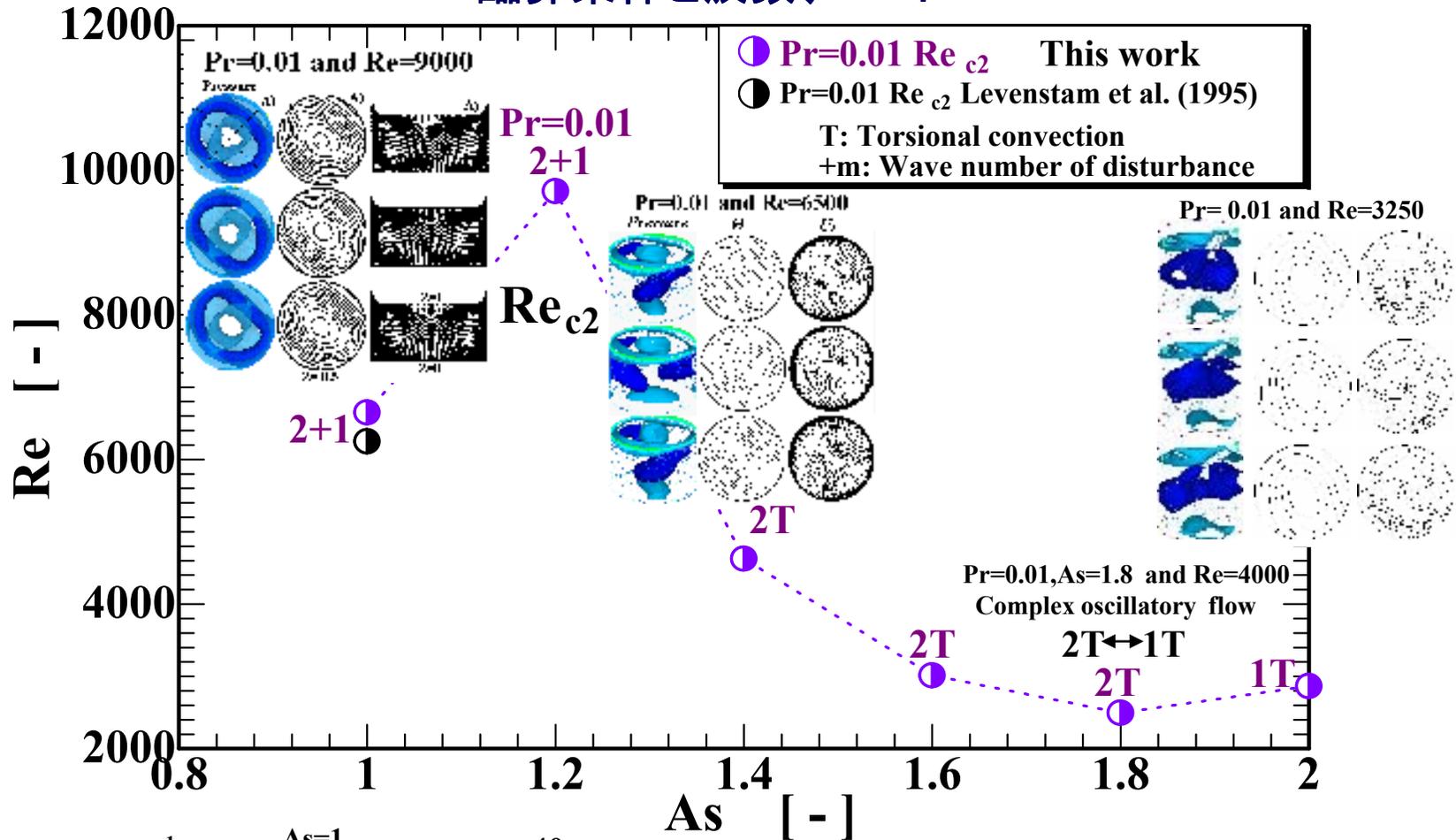
As	m	Present results		Linear stability Theory		Grid size (R, θ , Z)
		Re_c	ω_c	Re_{cL}	ω_{cL}	
0.75	3	5318	141.4	4847	126.7	(45,65,40)
	4	5245	158.1	5662	163.4	(45,65,40)
1.0	2	2564	64.4	2483	60.9	(30,49,32)
	3	3113	81.2			(30,49,32)
1.33	2	1737	41.2	1718	40.3	(26,49,32)
	2	1766	35.8	1700	34.8	(25,39,34)



溶融Siの液柱内に生じる3次元定常マランゴニ流の臨界条件と波数、モード



溶融Siの液柱内に生じる3次元振動方マランゴニ流の 臨界条件と波数、モード



まとめ3

Pr=1.02(KCl)、Pr=0.01(熔融Si)の断熱状態の液柱内に生じるマランゴニ対流の3次元数値解析を実行した。

1. Pr=1.02の液柱内に生じるマランゴニ対流は、 $Re_c(\Delta T_c)$ を超えると軸対称流から 3次元振動流へ遷移し、Pr=0.01の液柱では、遷移条件を2つ有し、 $Re_{c1}(\Delta T_{c1})$ を超えると、流れは軸対称流から3次元定常流へ遷移し、 $Re_{c2}(\Delta T_{c2})$ を超えると、3次元振動流へ遷移することを確認した。
2. マランゴニ対流の3次元微小擾乱成分は、時間に関して指数関数的に成長し、顕在化するまでには比較的長い発達期間を必要とする。
3. Pr=1.02の場合の3次元流への不安定化はHydro-thermal instability によるものであり、Pr=0.01の場合はHydro-dynamic instability によるものである。
4. 両Prの場合とも振動流の形態が液柱のAsによって変化する。しかし、Pr=1.02とPr=0.01 の振動形態は異なる。
5. 両Prの場合とも遷移条件は、既往の線形安定論による結果及び、数値解析による結果と良好に一致する。