

学 位 論 文 要 旨

(Summary of the Doctoral Dissertation)

学位論文題目 (Dissertation Title)	熱 CVD 法による SiO ₂ 薄膜生成過程における熱物質移動解析および粉体生成を伴った新規反応モデルの提案
氏 名 (Name)	本田 美咲

CVD を用いた薄膜生成法は様々な分野で広く利用されており、とくに、生成膜を微細化の顕著な半導体集積回路などに適用する場合、粒子生成の無い密な膜の生成がこれまで以上に求められている。一方で、CVD 法を用いた薄膜生成の各検討における圧力条件や温度条件を比較した場合、大気圧近傍では粒子が発生しやすい傾向を持つことは確認できるものの、膜と粒子の生成を制御する明確な温度条件や圧力条件は明らかにされていない。これらのことから本研究では、既往の経験的知識に基づく研究から脱却し粒子生成を含まない場合と含む場合の成膜時の物質移動過程を明らかにし、物質移動パラメータを算出することを目的とした。本論文を通して行った検討内容については各章ごとに以下に示す。

第 1 章では、ホットウォール型熱 CVD による SiO₂ 薄膜の生成、CVD 法の研究で用いられている成膜速度分布や生成膜の評価方法、CVD 中の物質移動過程を紹介した。また、CVD 生成の対象が薄膜生成か粒子生成かは操作温度や圧力だけでは決まらないことを指摘した。以上のことから、粉体発生を伴う大気圧近傍での熱 CVD 研究の重要性を明確にした。

第 2 章では、ヘキサメチルジシロキサン(HMDSO)の酸化による、1273 K < T < 1473 K, P = 50 kPa における SiO₂ 薄膜生成について検討を行った。その結果、成膜過程における物質移動の律速段階が表面反応から原料の拡散へと移行すること、表面反応速度が HMDSO の 1 次および酸素濃度の 0.55 乗に依存することが明らかとなった。表面反応速度定数の活性化エネルギーは 127 kJ/mol であった。2 次元数値シミュレーションを実施し、反応律速域はおおむね実験結果を再現できるものの、拡散律速領域において再現できなかった。これは基板に付着しない粒子生成が原因ではないかと示唆された。

第 3 章では、2 章で述べた数値解析モデルによって再現できなかった点について、操作圧力だけでなく、実験装置の改善について述べた。具体的には、本研究に適した実験装置の改善 (反応供給路の短縮化, HMDSO の安定供給), 操作圧の低下 (50kPa→25kPa) を行った。このことにより、原料供給量が安定し、その結果、再現性のよい成膜速度分布が得られることを明らかにした。

第 4 章では、粉体発生を低減できると考えた 25 kPa における薄膜生成実験を実施し、物質移動パラメータ (表面反応速度定数, 拡散係数) を微分反応器モデルおよび秋山モデルにより算出した。酸素モル分率が異なる場合でも見かけの表面反応速度を一つの式によって表すことができた。この時の活性化エネルギーは 335 kJ/mol であった。得られた拡散係数は、Chapman-Enskog の理論や Fuller の経験式から予想される温度の 1.75 乗には比例するものの、全温度域で一つの相関式で表すことはできず、T < 1323 K と T > 1323 K とで異なる拡散係数を持つことが予想された。2 次元数値解析により、表面反応律速域では再現できたが、拡散律速領域においては一部の条件で再現することができなかった。SEM (走査型電子顕微鏡) 画像より粒子膜のような表面形状が確認されたことから、25 kPa における CVD 中の物質移動においても粒子生成が含まれるため、数値解析によって再現できなかったのではないかと結論付けた。

第 5 章では、SiO₂ 薄膜生成実験と粒子捕集実験を同時に実施し、粒子生成の影響を考慮した物質移動モデルの構築を行った。実験結果により、原料の HMDSO は気相反応によって前駆体が生成し、それが一部は薄膜に、残りは粉体に変化する気固反応が生じるとする新たな CVD 反応モデルを提案した。気相反応速度定数の活性化エネルギーは 164 kJ/mol, 表面反応速度定数は温度の変化に対してほぼ一定値を取る結果となった。また、求めた拡散係数は、Chapman-Enskog の理論による HMDSO-O₂ 系および HMDSO-N₂ 系の拡散係数よりも小さい値となった。Chapman-Enskog の理論拡散係数は、室温付近の実測値と一致している報告結果はあるものの、本実験のように T > 1273 K となる場合の実測値との比較はなされていない。よって、数値計算を実施する場合には、拡散律速理論から求めた拡散係数を温度に対して適切に関数近似して利用することが望ましいことが分かった。

第 6 章では、本研究で明らかになったことを総括した。P = 50 kPa では、薄膜生成実験中の粒子の生成により、成膜速度分布を再現するための正確な物質移動パラメータの算出を行うことができなかった。P = 25 kPa においても、粉体発生は無視できず、実験による成膜速度分布と数値解析結果とで誤差が生じた。最終的に、本博士論文では、CVD 中における膜生成だけではなく粒子生成も考慮した新しい物質移動モデルを提案した。

(様式9号)

学位論文審査の結果及び最終試験の結果報告書

山口大学大学院創成科学研究科

氏名	本田 美咲
審査委員	主査：田之上 健一郎
	副査：望月 信介
	副査：三上 真人
	副査：瀬尾 健彦
	副査：蔣 飛
論文題目	熱 CVD 法による SiO ₂ 薄膜生成過程における熱物質移動解析および粉体生成を伴った新規反応モデルの提案 (Heat and mass transfer analysis during the formation process of SiO ₂ thin solid film by thermal chemical vapor deposition and proposal of new chemical reaction model with particle generation)
<p>【論文審査の結果及び最終試験の結果】</p> <p>CVD 法を用いた薄膜生成における圧力条件や温度条件を比較した場合、大気圧近傍では粒子が発生しやすい傾向を持つことは確認できるものの、膜と粒子の生成を制御する明確な温度条件や圧力条件は明らかにされているとは言えない。本研究では、半導体等で利用されている SiO₂ 薄膜生成中における物質移動過程を実験および2次元数値解析を用いて明らかにすることを目的とした。操作圧が 50 kPa では、成膜量の約 3 倍もの粉体が生成し、数値解析による再現は困難であった。一方、操作圧が 25 kPa では、粉体生成が成膜量の約 15%程度まで低減され、数値解析による再現は大幅に改善されるものの、拡散律速域で一致しない領域の存在が確認された。このことを踏まえて、CVD 中の物質移動が気相反応、表面反応、拡散、粉体発生からなることを明らかにし、その物質移動パラメータを導出した。</p> <p>本論文は 6 章から構成されている。</p> <p>第 1 章では、ホットウォール型熱 CVD による SiO₂ 薄膜の生成に着目した理由について述べ、CVD 法の研究で用いられている成膜速度分布や生成膜の評価方法、CVD 反応過程を紹介し、本研究の位置づけを明らかにしている。また、CVD による薄膜および粒子の生成を行い、適切な生成条件の検討や生成メカニズムの解明を行っている研究について比較することで薄膜と粒子の生成を制御する明確な条件が明らかにされていないことを指摘し、本研究の意義を明確にした。</p> <p>第 2 章では、ヘキサメチルジシロキサン(HMDSO)の酸化による、1000 °C < T < 1200 °C、P = 50 kPa における SiO₂ 薄膜生成について検討を行った。その結果、成膜過程における物質移動の律速段階が表面反応から原料の拡散へと移行すること、表面反応速度が HMDSO の 1 次および酸素濃度の 0.55 乗に依存することが明らかとなった。表面反応速度定数の活性化エネルギーは 127 kJ/mol であった。2次元数値シミュレーションを実施し、反応律速域はおお</p>	

(様式 9 号)

むね実験結果を再現できるものの、拡散律速領域において再現できなかった。これは基板に付着しない粒子生成が原因ではないかと示唆された。

第 3 章では、実験装置の改善について述べた。

第 4 章では、粉体発生を低減できると考えた 25 kPa における薄膜生成実験を実施し、物質移動パラメータを算出した。表面反応速度の活性化エネルギーは 335 kJ/mol であった。得られた拡散係数は、一つの相関式で表すことはできず、低温域と高温域で異なる相関式を持つことが予想された。2 次元数値解析により、表面反応律速域では再現できたが、拡散律速領域においては一部の条件で再現することができなかった。SEM (走査型電子顕微鏡) 画像より、25 kPa における CVD 中の物質移動においても粒子生成が含まれるため、数値解析によって再現できなかったのではないかと結論付けた。

第 5 章では、SiO₂ 薄膜生成実験と粒子捕集実験を同時に実施し、原料の HMDSO は気相反応によって前駆体が生成し、それが一部は薄膜に、残りは粉体に変化する気固反応が生じるとする新たな CVD 反応モデルを提案した。気相反応速度定数の活性化エネルギーは 164 kJ/mol、表面反応速度定数は温度の変化に対してほぼ一定値を取る結果となった。また、拡散係数は、HMDSO の拡散係数よりも非常に小さく、温度に対して 1.75 乗よりも急激に上昇する結果となった。

第 6 章においては以上により得られた知見をまとめている。

公聴会における主な質問内容は、CVD による SiO₂ 膜の充填密度に関するもの、拡散係数の実験結果と理論との比較に関するもの、粉体生成を考慮した新たな物質移動モデルに関するものなどについてであった。いずれの質問に対しても発表者からの確かな回答がなされた。

以上により、本研究は独創性、信頼性、有効性、実用性ともに優れ、博士 (工学) の論文に十分値するものと判断した。

論文内容および審査会、公聴会での質問に対する応答などから、最終試験は合格とした。

なお、関連論文の発表状況は下記のとおりである。(関連論文 計 3 編)

(a) 査読のある雑誌

- 1) K. Kurihara, M. Honda, K. Tanoue, Heat and Mass Transfer Analysis during SiO₂ Film Coating by Thermal CVD, Journal of the Japan Institute of Energy, Vol. 98 No.10, 272-278, 2019.
- 2) M. Honda, Y. Yamasaki, K. Tanoue, Dependence of Oxygen Concentration and Temperature on the Growth Rate Distribution of SiO₂ Solid Film by Chemical Vapor Deposition in the Hexamethyldisiloxane-oxygen System, Journal of the Japan Institute of Energy, Vol. 100 No.10, 186-193, 2021

(b) 査読のある国際会議の会議録等

- 1) Misaki Honda, Yuto Yamasaki, Ken-ichiro Tanoue, "Influence of operation pressure on heat and mass transfer in SiO₂ thin film coating by thermal CVD", The 8th Joint Conference on Renewable Energy and Nanotechnology 2019, USB (No. GI-16), pp.1-4, Makassar, 2019.