

博士論文

熱 CVD 法による  $\text{SiO}_2$  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  $\text{SiO}_2$   
thin solid film by thermal chemical vapor deposition and proposal of new  
chemical reaction model with particle generation)

2022 年 3 月

本田 美咲

山口大学大学院創成科学研究科

# 目次

第1章 緒言 .....	1
1-1 工業的背景 .....	1
1-2 既往の研究 .....	4
1-2-1 CVD を用いた膜および粒子生成と生成条件 .....	4
1-2-2 CVD 実験における評価方法 .....	10
1-2-3 CVD の反応過程について .....	14
1-3 研究目的 .....	16
第2章 50 kPa における薄膜生成 .....	17
2-1 概要 .....	17
2-2 実験装置および実験方法 .....	18
2-2-1 HMDSO の供給量測定実験 .....	18
2-2-2 反応場温度測定実験 .....	22
2-2-3 成膜実験 .....	24
2-3 数値解析 .....	26
2-4 結果と考察 .....	28
2-4-1 HMDSO の供給量測定実験結果 .....	28
2-4-2 反応場温度測定実験結果 .....	30
2-4-3 成膜実験結果 .....	32
2-4-4 成膜過程における物質移動モデル .....	34
2-4-5 成膜速度分布の数値解析結果と実験結果の比較 .....	42
2-5 結言と本章の課題 .....	45
第3章 実験系の見直しと改良 .....	46
3-1 概要 .....	46
3-2 実験装置の改良と実験方法 .....	47

3-2-1	HMDSO の供給量測定実験 .....	47
3-2-2	成膜実験 .....	50
3-3	結果と考察 .....	53
3-3-1	HMDSO の供給量測定実験結果 .....	53
3-3-2	成膜実験結果 .....	54
3-4	結言 .....	55
第 4 章	25 kPa における薄膜生成 .....	56
4-1	概要 .....	56
4-2	実験装置および実験方法 .....	57
4-2-1	HMDSO の供給量測定実験 .....	57
4-2-2	成膜実験 .....	57
4-3	数値解析 .....	59
4-4	結果と考察 .....	60
4-4-1	成膜実験結果 .....	60
4-4-2	成膜過程における物質移動モデル .....	63
4-4-3	成膜速度分布の数値解析結果と実験結果の比較 .....	67
4-4-4	SEM による観察 .....	69
4-5	結言と本章の課題 .....	70
第 5 章	粒子生成速度を考慮した物質移動モデルの提案 .....	71
5-1	概要 .....	71
5-2	実験装置および実験方法 .....	72
5-3	結果と考察 .....	73
5-3-1	成膜時間と粒子捕集量 .....	73
5-3-2	成膜実験結果 .....	75
5-3-3	粒子捕集実験結果 .....	76

5-3-4	成膜過程における物質移動モデル .....	77
5-3-4-1	粒子生成を含む成膜過程における物質移動モデル .....	77
5-3-4-2	修正微分反応器モデルについて .....	79
5-3-4-3	拡散係数について .....	87
5-4	結言 .....	91
第6章	結言 .....	92
記号表	.....	95
参考文献	.....	97
謝辞	.....	99

# 第 1 章 緒言

## 1-1 工業的背景

現在の産業において、様々な分野で薄膜コーティング技術が用いられている。CVD (Chemical Vapor Deposition) 法はガス状の原料の供給とその化学反応を制御し薄膜を形成する手法の一つであり、以下のような特色<sup>1,2,3)</sup>を持つ。

- 1) 気体の回り込みを利用しているため、微細な形状に均一・均質な膜堆積が可能
- 2) 原料ガスの組み合わせや基板近傍で生じる化学反応の制御により基板の性質・形状を問わず、均一な成膜が可能
- 3) 成膜速度が速く、処理面積が大きいことから大量生産に向いている
- 4) 高純度で結晶性が高く、多種多様な薄膜が生成可能

これらのような特色から、微細化や高集積化が進んだ半導体集積回路における、間隔の狭い配線やトランジスタに対して均一に成膜を行ったり、表面が平坦な膜を生成したりすることが可能であり、層間絶縁膜や埋め込み絶縁膜、下地<sup>2,4,5)</sup>など、CVD 法による薄膜は半導体集積回路の製造に用いられる基幹技術となっている。さらに、高速・高送り切削加工を行うために必要とされる超硬工具の製造過程において、金属にセラミックス薄膜を蒸着させることで、高耐熱性と高耐摩耗性を付加する技術としても用いられている<sup>6)</sup>。また、近年超薄型化やフレキシブル化、ウェアラブル化が進んだことにより有機 EL が注目されており、その製造過程において有機フィルムに保護膜を生成し封止する際の手法としても用いられている<sup>7)</sup>。このように、CVD を用いた薄膜生成法は様々な分野で広く利用されている。

本研究では、上に示した特徴に加え、装置の構造が簡便である熱 CVD 法を用いることとした。Fig. 1-1 には、実際の TiO<sub>2</sub> 膜生成に用いられている熱 CVD 装置を示す<sup>8)</sup>。Fig. 1-1 に記載されているように、水平管型の反応器が用いられる場合もあり、この反応器は円筒状の炉内に設置された長い石英管から構成されている。反応器には、基板として複数の短い石英管を設置し、同時に成膜を行うことが可能である。このことから、生産効率が高いことも特色であることが分かる。また、材料選択の幅が広いことから、汎用性が高いことも熱 CVD の特徴である<sup>9)</sup>。

熱 CVD 法の中でも、Fig. 1-2 に示すようなコールドウォールタイプとホットウォールタイプに分類することができるが、ホットウォールタイプは加熱機構が反応器外にあることにより、反応器内の構造が簡便であり反応系を高純度に保つことができるため、化合物半導体の結晶成長のような純度を重視した薄膜生成に用いることができる<sup>2)</sup>。さらに、反応炉全体を加熱するため、対流の影響を考慮しなくてよい。これらのことから、本研究ではホットウォールタイプを採用することとした。

このように、CVD 法は多くの利点を持ち、原料ガスの組み合わせや加熱基板における化学反応の制御により多様な種類の膜を生成可能な成膜方法である。しかし、CVD を用いた薄膜生成において、原料や操作圧力、反応温度による影響については、明確な指標が存在しないのが現状である<sup>8-19)</sup>。したがって、膜厚や膜質の制御や、多様な薄膜を形成することが可能である熱 CVD 装置の設計指針を提案するためには、流れによる熱伝達だけでなく、化学反応と拡散を伴った物質移動について検討し、汎用的な物質移動パラメータの算出を行うことが必要である<sup>8,11)</sup>。このような理由から、物質移動パラメータの算出を行うため、本研究では HMDSO（ヘキサメチルジシロキサン）を原料とする SiO<sub>2</sub> 膜生成を実験として行うこととした。

ここで、CVD による SiO<sub>2</sub> 膜は、近年のスマートフォンやタブレット PC、高機能化したデジタル家電の普及から、半導体集積回路への薄膜利用が盛んである<sup>5,20,21)</sup>といった現状の中、そのち密さや回り込みの良さから、半導体集積回路の多層配線絶縁膜やゲート絶縁膜として多用されており、半導体製造において欠かせない薄膜となっていることから、本研究においても SiO<sub>2</sub> 膜の生成により物質移動パラメータの算出を行うこととした。

成膜原料の選定については、SiO<sub>2</sub> 膜生成に多用されるモノシラン (SiH<sub>4</sub>) には、極めて高い引火性および自然発火性があること、テトラエトキシシラン (TEOS, Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>) には自然発火性に加え、水と爆発的に反応する性質を持つこと、人体に有毒であることから、実験室での使用には極めて危険であると言える。一方で、HMDSO は、水との反応性、自然発火性および引火性が低く、人体に対して安全性が高く、取り扱いが容易であることから、実験室と工業利用のどちらの目的でも適切な原料であると考えられたため、この研究に用いることとした。

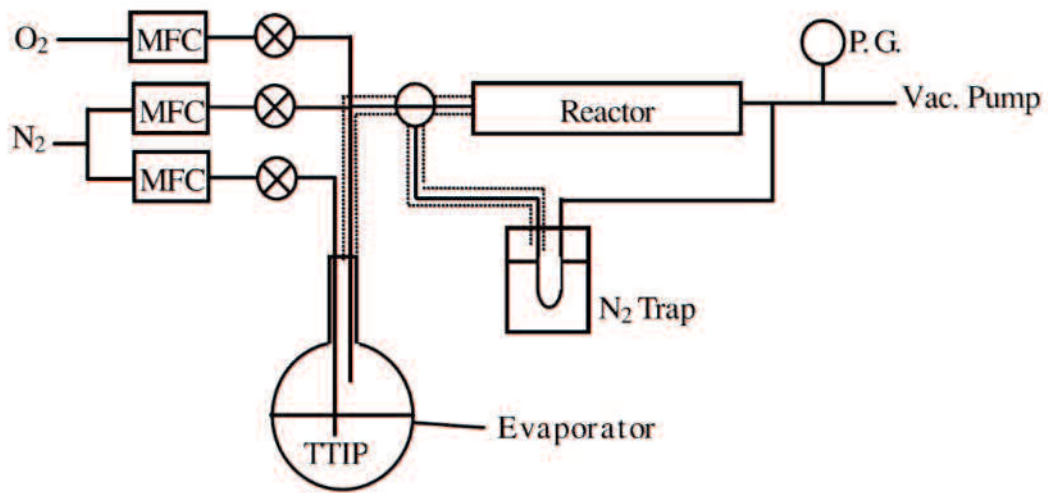


Fig. 1-1 Device diagram of thermal CVD<sup>8)</sup>

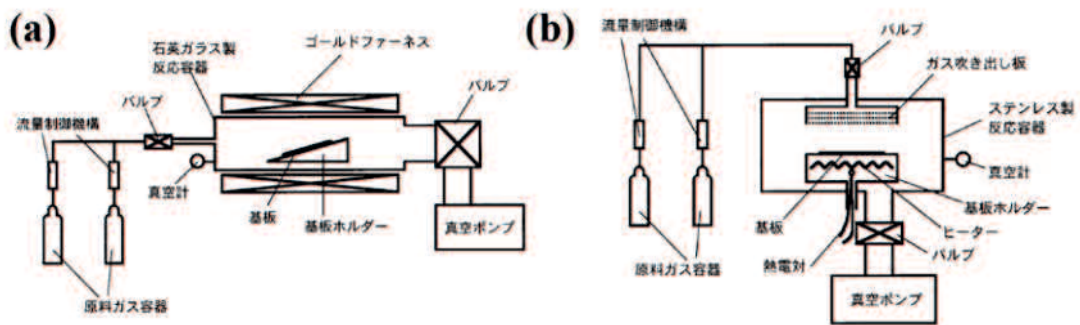


Fig. 1-2 Types of thermal CVD systems<sup>2)</sup>

## 1-2 既往の研究

これまでに CVD 法に関連する研究は多数報告されており、膜生成に関する研究に限らず、粒子の生成に関する研究も行われている。さらに、生成した薄膜の評価方法や、反応過程の考え方も様々である。本節では、いくつかの項目に分けて既往の研究を紹介する。

### 1-2-1 CVD を用いた膜および粒子生成と生成条件

熱 CVD を用いた研究においても、成膜を行っているもの、粒子生成を行っているものなどと多岐にわたる検討がなされており、その生成条件についても様々である。ここでは、そのような様々な条件によって検討が行われた既往の研究について、圧力と堆積温度に着目して以下に示す。

Akiyama ら<sup>8)</sup>は、反応過程で律速となる過程のみを考慮した簡易的な反応モデルを構築する目的で、水平管型熱 CVD 装置を用いて TTIP を原料とする TiO<sub>2</sub> 薄膜の生成を行った。この検討において著者らは、0.8 kPa の圧力条件で、堆積温度を 573~1173 K の範囲で変更して実験を行っており、薄膜のみが生成している。

さらに、秋山ら<sup>10)</sup>は、Zr(DPM)<sub>4</sub>を原料とする ZrO<sub>2</sub>膜を同様の装置で生成し、堆積温度を 823~973 K の範囲で変更、圧力を 0.4 kPa~1.3 kPa の範囲で変更し、さらに反応ガスである酸素の割合と供給ガスの総流量についても変更を行うことで、各条件が膜の色、結晶性、成膜速度にどのような影響を与えるかについて検討し、2次元数値解析により気相反応速度定数の決定を行っている。この検討においても、各条件の変更により膜の性質や成膜速度に変化はあるものの、粒子は生成されず、薄膜のみが生成している。

多湖ら<sup>11)</sup>は、管状熱 CVD 装置を用いて塩化アルミニウム (AlCl<sub>3</sub>)、水素、二酸化炭素を原料とするアルミナ薄膜を生成し、反応速度解析を行った。この際、反応速度定数を得る目的で、6.7 kPa の圧力条件において温度条件を変更している。この検討においては、実測値で 1080~1360 K の範囲で膜のみが生成していることが報告されている。

Keeyoung ら<sup>12)</sup>は、金属膜の被覆に適した温度範囲における CVD 膜の反応速度論を明らかにする目的で、原料ガスの分圧が成膜速度分布およびステップカバレッジに与える影響を調査している。具体的には、Fig. 1-3 に示すような、原料の凝縮を防ぐための温壁反応器を有するコールドウォール型熱 CVD 装置を用いて TiCl<sub>4</sub> および NH<sub>3</sub> を原料とする TiN 膜の生成を行っている。成膜は、原料ガス全圧 0.27 kPa、堆積温度 683 K の条件下で、核原料ガスの分圧を変更して行っており、薄膜のみが生成している。

Tomar ら<sup>13)</sup>は、堆積温度が生成膜の物理的および光学的特性に与える影響を明らかにする目的で、独自に作成した熱 CVD 装置を用いて、HMDS (ヘキサメチルジシラザン) および O<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub> を原料とする SiON 膜の生成を行い、生成膜の観察および分析を行っている。このとき成膜は 101 kPa、つまり大気圧条件下において堆積温度を 1033~1093 K で変



更し行っており、それぞれの条件で膜が持つ物理的・光学的特性は異なるものの、薄膜のみが生成している。

小山田ら<sup>14)</sup>は、超微粒子沈着 CVD を用いて、 $\text{SiH}_4$  および  $\text{C}_6\text{H}_6$  を原料として  $\text{SiC}$  膜の合成を行った。生成した膜は遊離炭素をほとんど含まない  $\beta\text{-SiC}$  であり、成膜速度は  $190\text{nm/s}$  と通常の CVD 法と比較して 1 桁大きい値を得ている。各原料分圧を一定に保ち、堆積温度  $1673\text{ K}$  で全圧のみを  $1.2, 3.0, 7.5\text{ kPa}$  と変化させて反応を行ったところ、Fig. 1-4 に示す成膜速度分布のように、全圧が低いほど膜の生成割合が増大した。さらに、経路の下流側でのフィルターを用いた粒子捕集実験でも、全圧が低いほど捕集量が少なく、 $1.2\sim 3.0\text{ kPa}$  では粒子の排出を膜質量に対して 1% 以下に抑制できていることが明らかとなった。これらのことから著者らは、全圧を制御することによって膜と微粒子の生成割合を制御することが可能であることを示した。

C.S. Kim ら<sup>15)</sup> は、熱 CVD 法により  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子が生成されるメカニズムについて実験的に検討を行った。具体的には、TTIP および  $\text{TiCl}_4$  といった 2 種類の反応前駆体を用いて大気圧条件下、 $473\sim 1470\text{ K}$  の温度条件で生成した  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子の粒径分布を DMA/PSM/CNC システムを用いて測定し、Fig. 1-5 に示すような粒子径の温度依存性についての結果が得られた。さらに、TEM (透過型電子顕微鏡) と XRD (X 線回折) により表面形状と結晶性を調査したところ、低温では未反応の前駆体からなるアモルファスが生成されており、温度が上がるにつれて結晶格子が明らかになり明確な XRD ピークが確認できる粒子、粒子の凝集体へと変化していることが確認され、粒子の生成過程と反応温度には密接な関係があると結論付けている。

J.G. Kim ら<sup>16)</sup> は、ホットウォール型水平管型熱 CVD 装置を用いて MTS (メチルトリクロロシラン、 $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ ) を原料とする  $\text{SiC}$  膜を生成し、SEM (走査型電子顕微鏡)、XRD を用いて調査を行った。このとき、成膜は  $6.67\text{ kPa}$  の圧力条件において、堆積温度を  $1473\sim 1773\text{ K}$  の範囲で変更して行っており、薄膜のみが生成している。

霜垣ら<sup>17)</sup> は、CVD 薄膜生成における成膜速度の高速化を目的として、微粒子沈着 CVD を用いた TTIP を原料とする  $\text{TiO}_2$  膜の生成を行い、成膜速度の算出と表面形状の観察、生成膜の組成の分析を行った。このとき著者らは、大気圧条件下で堆積温度を  $573\sim 973\text{ K}$  の範囲で変更し、 $873\text{ K}$  までの範囲では膜生成が確認されている。膜生成時には、同時に粒子も生成していると報告している。

Suzuki ら<sup>18)</sup> は、大気圧条件下での成膜において、成膜中の窒素の吸着を防ぎ、良質な膜を生成する目的で、横型石英反応器を有するホットウォール型熱 CVD 装置を用いて、粉末  $\text{Zn}$  と  $\text{NH}_3$  を原料とする  $\text{Zn}_3\text{N}_2$  膜を生成した。さらに、生成した膜を XRD および SEM、数種類の分光法を用いて分析した。このとき、大気圧条件下において堆積温度を  $773\sim 973\text{ K}$  の範囲で変更して膜生成を行っており、膜生成は  $848\sim 948\text{ K}$  で確認され、温度による大きな影響は見られなかったと報告している。

また Suzuki ら<sup>19)</sup> は Fig. 1-6 に示すような APCVD (大気圧 CVD) 装置を用いて、 $\text{FeCl}_3$  を

原料とする Fe<sub>4</sub>N 薄膜の生成を Pt バッファ層を有する Si 基板に行い、Pt バッファ層が膜の均一性および被覆率に与える影響を明らかにする目的で、XRD、SEM、VSM（振動試料型磁力計）で生成膜の分析を行った。このとき薄膜は、大気圧条件下において、873 K で生成されている。

ここまで示したように、CVD 法による薄膜および粒子生成において、様々な反応場温度や圧力条件下において研究が行われていることが明らかである。ここで、Fig. 1-7 に、ここまでで紹介した研究で検討された実験条件のうち、実際に生成物が確認された条件についてまとめたものを示す。グラフの横軸が温度、縦軸が圧力であり、プロットの色は生成物の種類ごとに分類している。また、プロットの形状については、四角は膜が生成、三角は粒子と膜が両方生成、丸は粒子が生成した条件を示している。Fig. 1-7 より、生成物の種類や装置構造を問わず比較した場合、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が、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でないことがわかる。一方で、これまでに述べたように、生成膜を半導体集積回路などに適用する場合、粒子生成の無い、緻密な膜の生成がこれまで以上に求められており、このような膜を生成するための明確な指標が必要であると考えられる。

本研究ではこのような課題を解決し、膜生成と粒子生成の制御を試みるべく、膜と粒子が生成する条件で成膜実験を行い、粒子生成を含む薄膜生成時の物質移動過程を明らかにすることとした。薄膜生成条件については、Fig. 1-7 より、大気圧近傍の圧力では粒子と膜生成がどちらも起こりやすいことが明らかなことから、25kPa、50 kPa で検討を行うこととした。

また、物質移動過程を明らかにするために物質移動パラメータを算出することで、異なる実験系への適用を進めることが可能となる。ここで、本研究室では以下に示すようなコールドウォール型 CVD 装置に関する研究についても行っている。

佐藤ら<sup>22)</sup>は、Fig. 1-8 に示すような、衝突噴流を用いたコールドウォール型熱 CVD における基板温度を測定するための装置を独自に作成しており、この装置を用いて噴流による原料ガスの供給とシャワーヘッド流によるキャリアガスの供給を組み合わせ、基板を回転させずに CVD による成膜速度を均一にさせることを目的に実験的および数値的に検討を行った。具体的には、装置における円筒流路内の水平断面温度測定を行い、原料ガス供給口と加熱基板間の距離が与える影響とレイノルズ数について調査を行った。さらに、数値解析を用いて、反応速度を変化させることで起こる加熱基板上での CVD による成膜速度分布への影響について検討した。これらの検討から、噴流だけでなく、シャワーヘッドからも CVD 原料を供給するシステムが適しているのではないかと結論付けている。

上記のように、衝突噴流を用いて原料ガスを供給する独自の装置を提案しているが、今後、

このような実際のCVD装置を模擬した装置に本研究で定式化した物質移動パラメータを適用し、一般化が可能かについて検討を行うことで、装置設計の指針を提示することが可能になると考えられる。

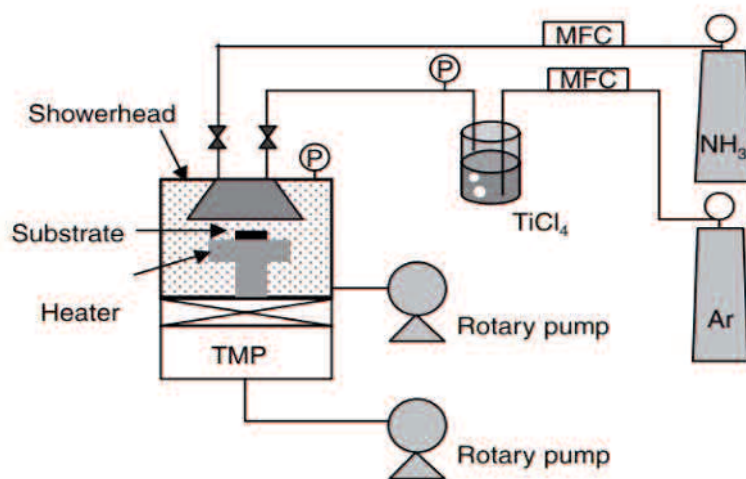


Fig. 1-3 Schematic of the experimental setup used to deposit TiN films. <sup>12)</sup>

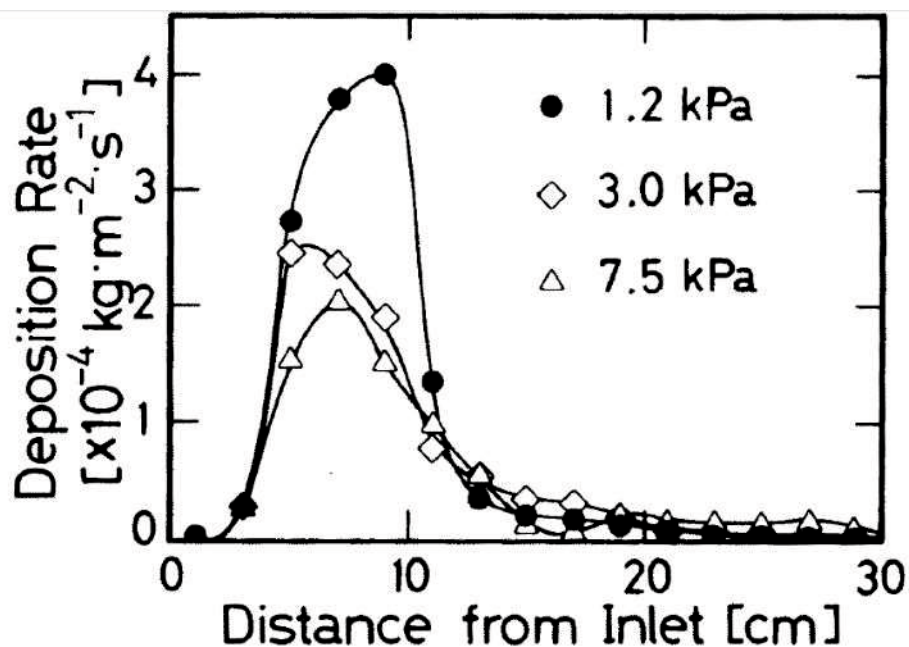


Fig. 1-4 Effect of total pressure on the deposition rate profile. <sup>14)</sup>

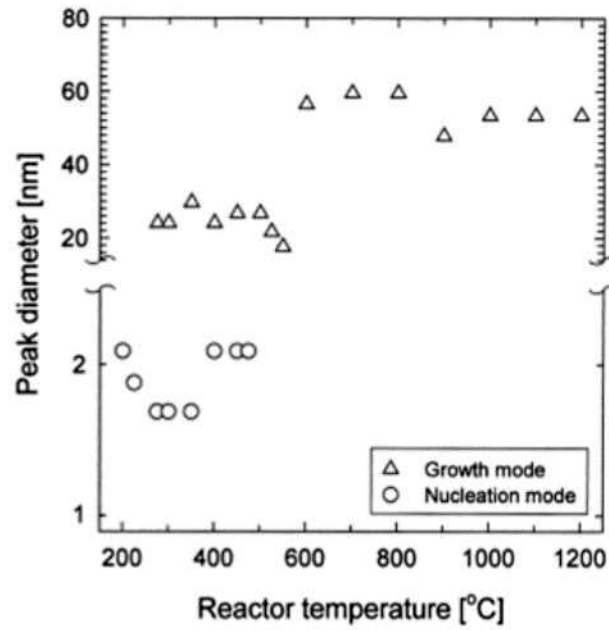


Fig. 1-5 Change in peak particle diameter obtained from the DMA/PSM/CNC system.<sup>15)</sup>

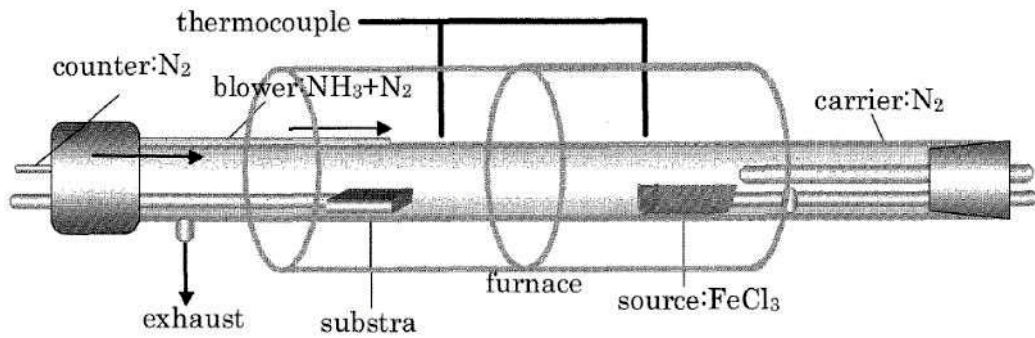


Fig. 1-6 Schematic drawing of the AP-CVD equipment.<sup>19)</sup>

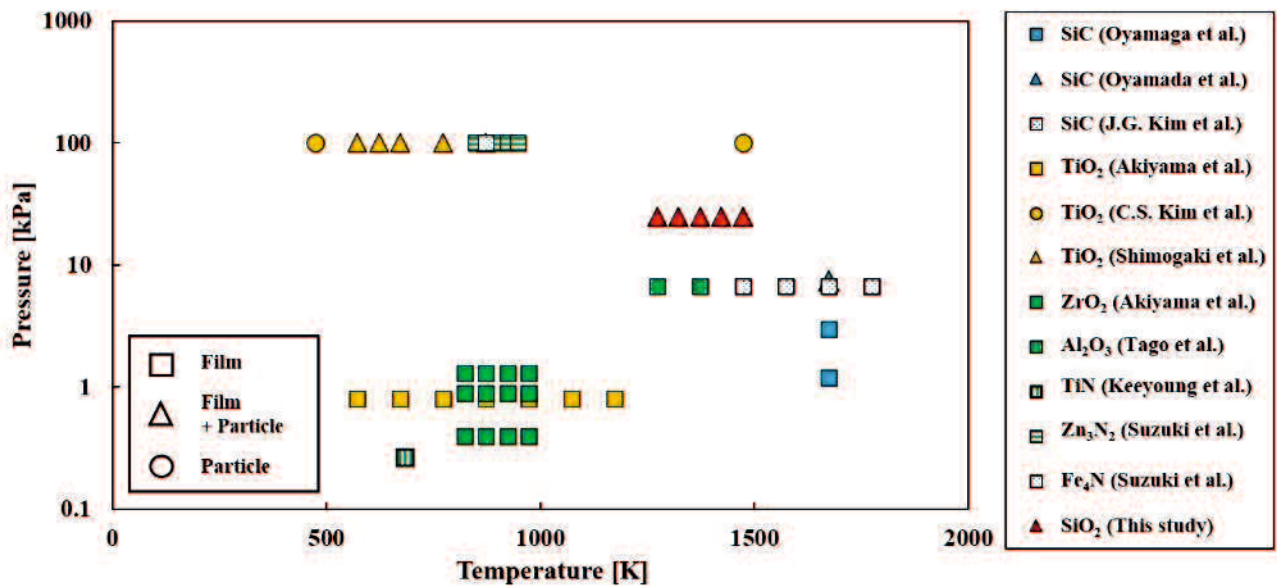


Fig. 1-7 Experimental conditions of previous studies.

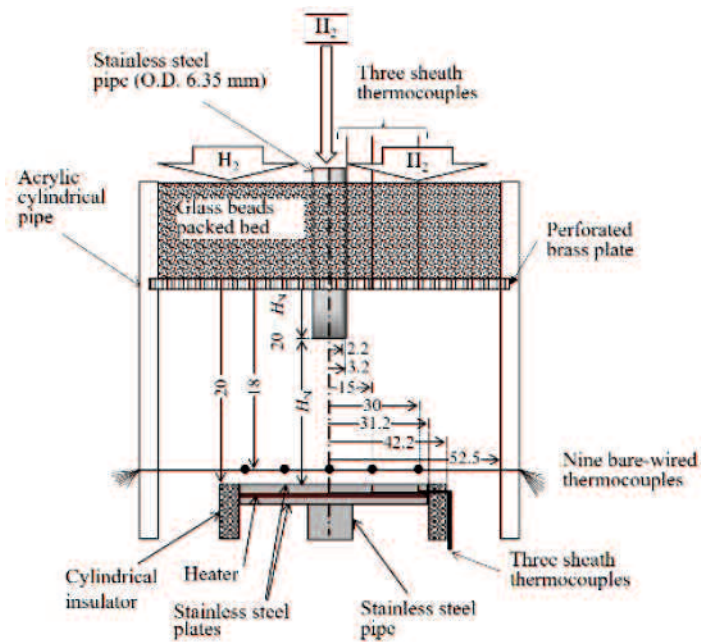


Fig. 1-8 Experimental apparatus for measuring temperature distribution on the heated disc for the impinging jet flow with shower head flow in the cylindrical flow channel (Unit mm).<sup>22)</sup>

## 1-2-2 CVD 実験における評価方法

CVD により粒子や薄膜を生成したのち、生成物の分析や評価を行う手法や、生成物の性質を向上させるためのアプローチは研究によって様々である。

### 1) 主に生成物の分析を行っている研究

J.G. Kim ら<sup>16)</sup> は、キャリアガスと膜堆積温度が微細構造に与える影響と、変化した微細構造が膜の熱電特性に与える影響について明らかにする目的で、ホットウォール型水平管型熱 CVD 装置を用いて MTS (メチルトリクロロシラン,  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ ) を原料とする SiC 膜を生成し、SEM (走査型電子顕微鏡) を用いて生成膜の微細構造の観察を、XRD (X 線回折) を用いて結晶構造と優先配向を調査した。さらに、電気抵抗 / ゼーベック係数測定システムを用いて生成膜の電気抵抗率とゼーベック係数についても調査を行っている。

Tomar ら<sup>13)</sup> は、堆積温度が生成膜の物理的および光学的特性に与える影響を明らかにする目的で、熱 CVD を用いて、HMDS (ヘキサメチルジシラザン) および酸素 ( $\text{O}_2$ ) を原料とするシリコンリッチ酸化シリコン (SRSO) 膜の生成を行い、SEM および SEM-EDX により生成膜の表面形状および組成の観察を、FTIR (フーリエ変換赤外線分光法) により半値全幅を調査している。

このように、様々な条件下で生成した薄膜について、SEM や XRD, FTIR などの測定機器を用いて分析を行うことで、薄膜の生成条件が生成速度や表面形状、熱電特性や光学的特性に与える影響について検討を行い、よりよい膜質の薄膜生成へと応用する研究もある。一方、このような場合、膜生成に関する条件や装置構成を決定する根拠が経験的知識に基づいたものとなることは否定できない。

### 2) 主に生成過程の解明を目的としている研究

秋山ら<sup>8)</sup> は、熱 CVD における反応過程で律速となる過程のみを考慮した簡易的な反応モデルを構築し、反応モデルを基にシミュレーションを行うことで成膜速度分布や多成分の膜についての説明を試みた。具体的には、熱 CVD を用いてチタンテトライソプロポキシド ( $\text{Ti}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_4$ ) を原料とした酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) の成膜を行い、基板である石英短管の質量変化から成膜速度分布を算出し、律速段階に寄与している分子の同定および拡散係数の算出を行った。このときに得られた成膜速度分布について、Fig.1-9 に示す。また、拡散係数は Eq. 1.1 によって算出しており、 $Gr$ : 成膜速度 [ $\text{mg}/\text{cm}^2\text{h}$ ],  $x$ : 反応器入り口からの距離 [ $\text{m}$ ],  $r_H$ : 円管の半径 [ $\text{m}$ ],  $u$ : ガス流速 [ $\text{m}/\text{s}$ ],  $Sh$ : シャーウッ

ド数(=3.66)を示している。さらに、表面反応速度定数についてはマイクロレンチ法を用い、ミクروسケールの溝が刻まれた板状のシリコン基板に  $\text{TiO}_2$  膜の生成を行い、Fig. 1-10 に示すような SEM 観察による生成膜のステップカバレッジ、およびシュミレーション結果を比較することで定性的に算出している。これらの反応速度パラメータを用いて簡易的な数値解析を用いた成膜速度分布の評価も行った結果、温度が十分に高い領域においては拡散係数を用いて、低温部分では表面反応速度係数を用いて成膜速度分布が再現できることを報告している。

$$D = \frac{-d(nG_i)}{dx} r_H^2 u \frac{1}{Sh} \quad (1.1)$$

多湖ら<sup>11)</sup>は、反応管全域での温度分布を考慮した CVD 反応の速度解析法を確立する目的で実験的および数値的に検討を行っている。具体的には、管状熱 CVD 装置を用いて塩化アルミニウム ( $\text{AlCl}_3$ )、水素、二酸化炭素を原料とするアルミナ薄膜を生成し、反応速度解析を行った。生成した薄膜は SEM (走査型電子顕微鏡) によって観察し、得られた膜厚から Fig. 1-11 に示すような成膜速度分布を算出した。さらに、実際に反応器の管径を変更して反応速度定数を求めることで、気相反応と表面反応のどちらが主要な反応であるかを検討した。このような検討の結果、アルミナの成膜反応は気相での反応が律速段階であると結論付けている。

このように、薄膜生成過程における物質移動のメカニズムの解明を目的として実験および数値解析により検討を行っているものもあり、薄膜生成過程を明らかにすることで、経験的知識に基づく成膜条件の選定や装置設計からの脱却が期待される。

また、これらのような検討を行う際に必要とされる成膜速度分布を得る方法として、基板の質量変化から算出する方法や、SEM (走査型電子顕微鏡) を用いた膜厚測定結果から算出する方法がとられており、本研究においては前者と同様に基板の質量変化から成膜速度を算出している。

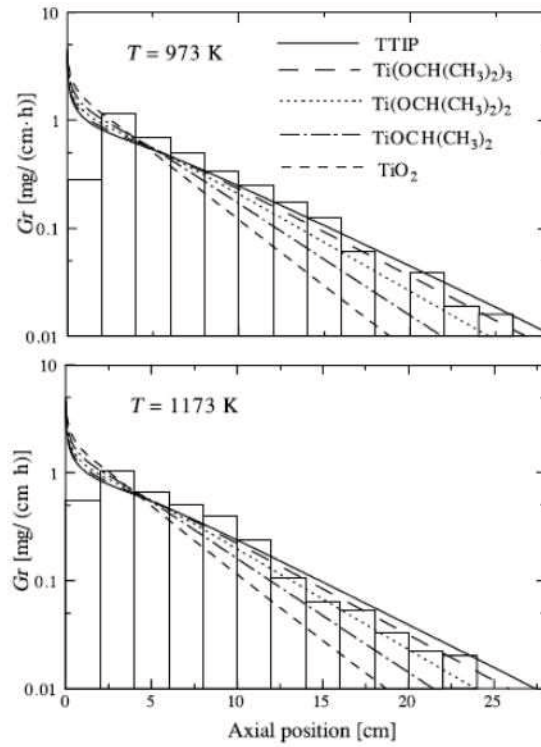


Fig. 1-9 Growth rate distribution calculated from mass change. <sup>8)</sup>

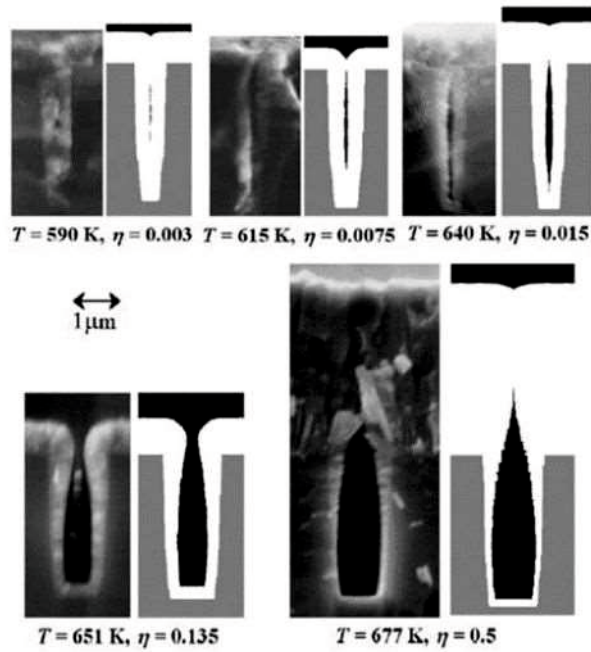


Fig. 1-10 Step coverage profiles at various growth temperatures. <sup>8)</sup>



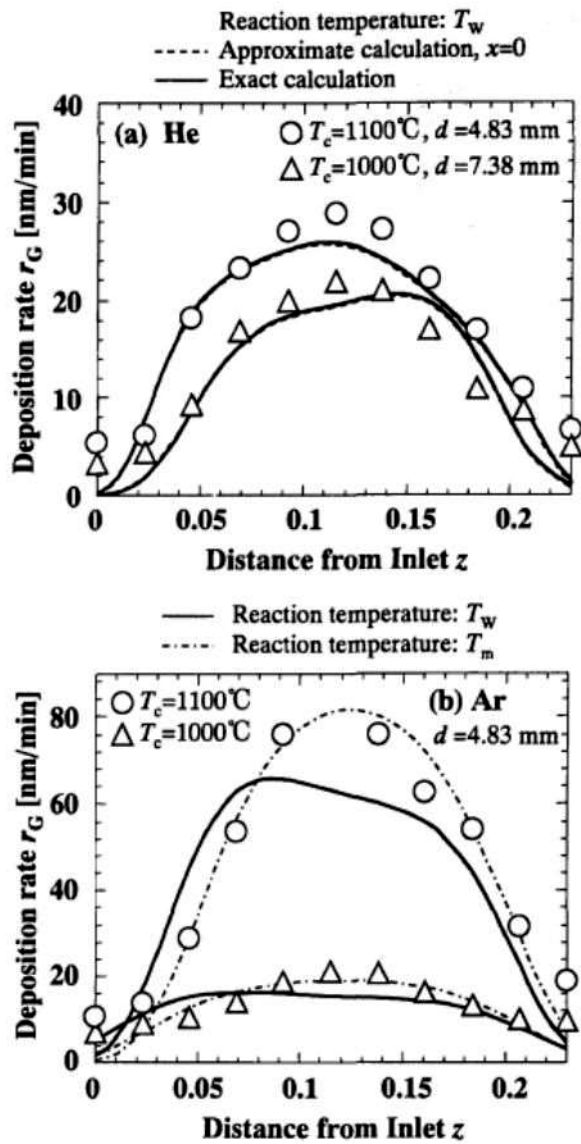


Fig. 1-11 Deposition rate distribution calculated from film thickness. <sup>11)</sup>

### 1-2-3 CVD の反応過程について

CVD の反応過程は、Fig. 1-12 に示す模式図のようであり、CVD 原料が薄膜となるまでの反応過程は以下に示す現象から構成されると関口<sup>2)</sup>によって報告されている。

- 1) 気体の原料が気体の流れによって供給される。
- 2) 気相反応によって成膜活性種が生成する。
- 3) 成膜表面へ成膜活性種が供給される。
- 4) 成膜活性種が脱吸着を繰り返す。
- 5) 表面拡散（表面マイグレーション）
- 6) 表面での化学反応が進行する。
- 7) 核形成
- 8) 膜化
- 9) 反応残留物や副反応物が脱離する。

ここで、4) の過程において、基板や膜の表面は化学反応に対して物理的および化学的吸着点を提供しており、そこに成膜活性種が吸着する。このような一種の触媒的作用が働くことは確かである<sup>1)</sup>。また、成膜活性種の吸着点への吸着は確率的なものであり、その確率は物理吸着の場合は凝縮係数、化学吸着の場合は付着確率と呼ばれる<sup>23)</sup>。

このような過程を経て薄膜が生成することについては報告されている通り明らかであるが、この各過程を実験系から詳細にとらえることは困難である。そのため本研究では、4)～9) の過程を「表面反応」とみなしてモデル化を行い、考察を行っていくこととした。

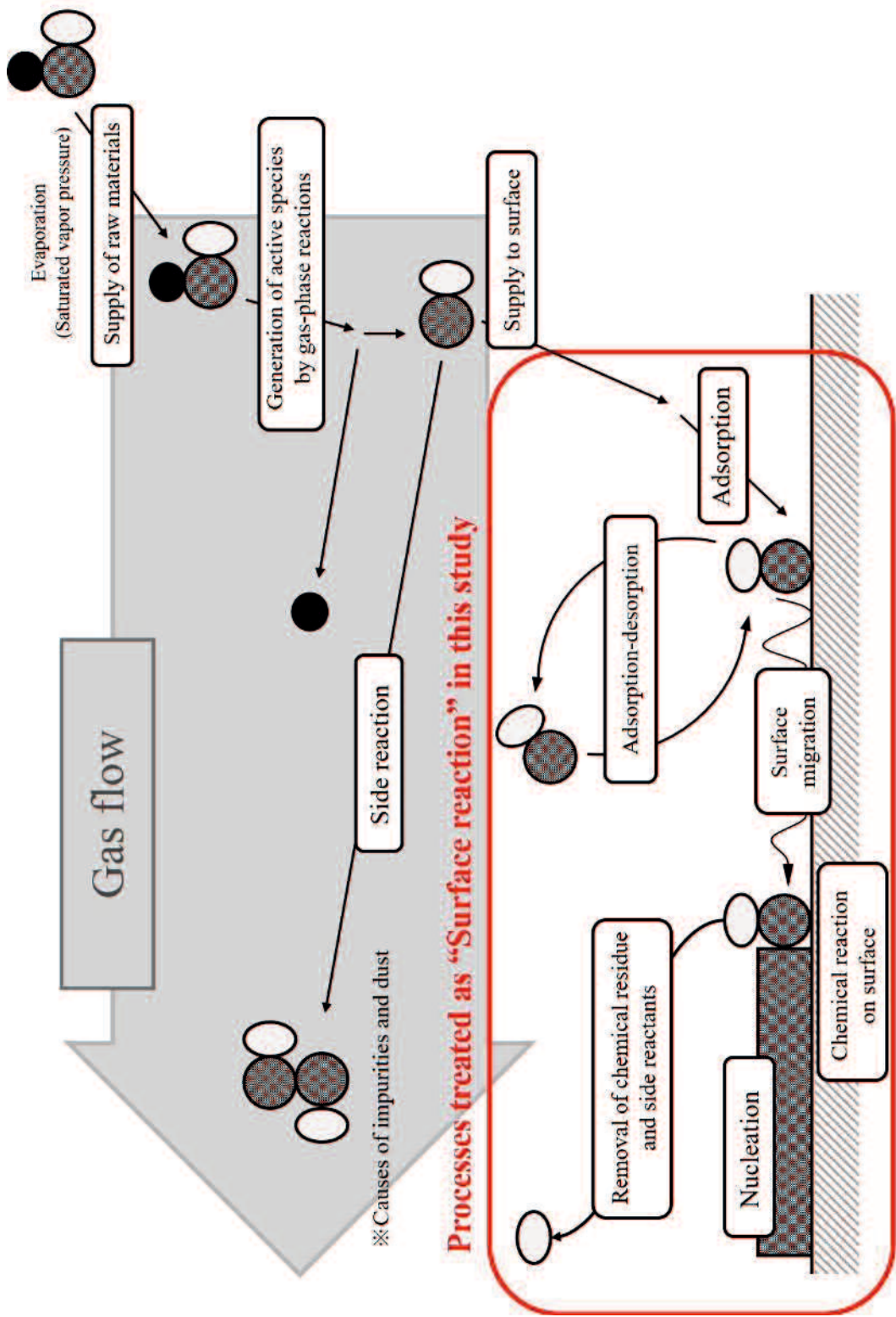


Fig. 1-12 Schematic diagram of CVD reaction 2)

### 1-3 研究目的

CVD 法による膜生成および粒子生成については広く検討されており、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でないことがわかる。

一方で、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、中でも、回り込みの良さ、生成膜の均一性やち密さから、微細化・高集積化が顕著な半導体製造には欠かせない技術となっている。つまり、生成膜を半導体集積回路などに適用する場合、粒子生成の無い、ち密な膜の生成がこれまで以上に求められている。

これらのことから、経験的知識に基づく検討から脱却し、粒子生成がない適切な膜生成を行う明確な指標を提案するため、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必要があると考えられる。

よって本研究では、大気圧近傍の圧力条件、25 kPa, 50 kPa において HMDSO (ヘキサメチルジシロキサン) からの  $\text{SiO}_2$  薄膜生成実験を、水平管型反応器を有するホットウォール型熱 CVD 装置を用いて行い、生成条件が成膜速度分布に与える影響について検討を行い、成膜過程において粒子生成を含まない物質移動モデルと粒子生成を伴う物質移動モデルとを提案し、汎用的な物質移動パラメータを算出することを目的とした。

## 第 2 章 50 kPa における薄膜生成

### 2-1 概要

熱 CVD 装置の適切な設計指針を示すためには、化学反応を用いた熱および物質移動を理解することが必要である。本章では、大気圧近傍の圧力条件（50 kPa）で、ヘキサメチルジシロキサン（HMDSO）蒸気を原料として  $\text{SiO}_2$  膜を生成し、実験系により算出した物質移動パラメータおよび数値解析を用いて、温度と酸素モル分率の影響について検討を行う。さらに、数値解析結果を実験結果と比較し、算出した物質移動パラメータの妥当性についても検討を行う。

## 2-2 実験装置および実験方法

### 2-2-1 HMDSO の供給量測定実験

本研究での薄膜生成に使用している原料は HMDSO(ヘキサメチルジシロキサン)である。液体である HMDSO はガラス製のタンクに貯蔵しており、これに窒素ガスを供給しバブリングさせることで HMDSO 蒸気を反応器へと導く。成膜実験毎の HMDSO 蒸気の供給量を明らかにすることを目的とし、供給量測定実験を行った。

実験装置の概略図を Fig. 2-1 に、実験時にガスが通過する経路を Fig. 2-2 に示す。この実験装置は、後述する成膜実験および反応場温度測定実験にも使われており、大きく分けてガス供給部、反応部、HMDSO 捕集部、ガス処理部で構成される。ここで、各部の詳細について以下に示す。また、供給量測定実験では反応部を使用しないため次節にて後述する。

#### 1) ガス供給部

HMDSO の供給量測定実験には窒素ガスを使用した。ガスはマスフローコントローラー(HORIBASTEC 製, SEC-40)を用いて流量を制御した。HMDSO を貯蔵しているガラスタンクにはシリコンチューブを巻き、恒温槽(EYELA, UNI COOL BATH NCB-120)によって冷却された水を循環させ 283 K に調整した。また、スターラーを用いて HMDSO をかきまぜ、温度が一様になるようにした。これらは温度によって HMDSO 蒸気量が変化するため、周囲温度、内部温度の変化を低減させることを目的としている。

バブリングガスの変化により HMDSO 蒸気量が変化することを防ぐために、マスフローコントローラーからタンクまでの経路にリボンヒーター(スリーハイ社 製, 200 W)を用いて温度を一定にした。また、凝縮を防ぐために HMDSO 蒸気の通る経路にリボンヒーターを巻き、333 K に調節した。ここで、熱損失を低減させるため、リボンヒーターの外側にガラスウールを取り付け、アルミホイルで固定した。

#### 2) HMDSO 捕集部

Fig. 2-3 にトラップ(東洋電子工業 製)を実験装置に取り付けた写真を示す。Fig. 2-3 に示すようにトラップの両端にはコックが取り付けられており、これを開閉することでトラップを密閉することができる。これを液体窒素で満たしたデュワー管に浸すことでコールドトラップとした。このコールドトラップに HMDSO 蒸気を通過させ、凝縮させることで HMDSO を捕集することができる。トラップを取り付ける際には、トラップの両端と経路のステンレス管にタイゴンチューブ(サンゴバン株式会社 製, 2K0903)を用いた。Table 2-1 に HMDSO の物性値を、Fig. 2-4 に HMDSO の蒸気圧曲線を示す。

#### 3) ガス処理部

ガス処理部はアスピレーター(AS-ONE 製, AS-01)と圧力調整バルブによって構成される。アスピレーターで経路内の減圧を行い、キャリアガス及び未反応の HMDSO、生

成される H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> を回収した. 水槽の液体は廃液としてポリタンクに貯蔵, 処理した.  
また, 圧力調整バルブを開閉することで経路内の圧力を制御した.

供給量測定実験は, Fig. 2-1 に示した経路の途中に設置したコールドトラップを用いて行った. 窒素ガスを供給しバブリングさせることで HMDSO 蒸気を経路およびトラップへと供給し, 液体窒素を用いてトラップを通過するガス中に含まれる HMDSO 蒸気を凝縮させ, トラップ内に捕集した. 捕集前のトラップの質量を  $g_{\text{trap}}$  [g] とし, 捕集後を  $g_{\text{HMDSO+trap}}$  [g] としたときの HMDSO の捕集量  $g_{\text{HMDSO}}$  [g] は, Eq.2.1 で表されるように, 実験前後のトラップの質量から算出される.

$$g_{\text{HMDSO}} = g_{\text{HMDSO+trap}} - g_{\text{trap}} \quad (2.1)$$

ここで, 供給量測定実験は, 操作圧力  $P = 50 \text{ kPa}$ , 窒素バブリングガス流量  $Q_{\text{N}_2\text{b}} = 0.1 \text{ SLM}$ , HMDSO を貯蔵しているタンク温度  $T_{\text{HMDSO}} = 283 \text{ K}$ , 捕集時間  $t_s = 1 \sim 6 \text{ min}$  といった条件で実施した. ガス流量を示す単位として SLM を用いているが, これは Standard Liter per Minute の略称であり, 1 分間あたりに流れるガスの体積(0 °C, 1 気圧)を表す.

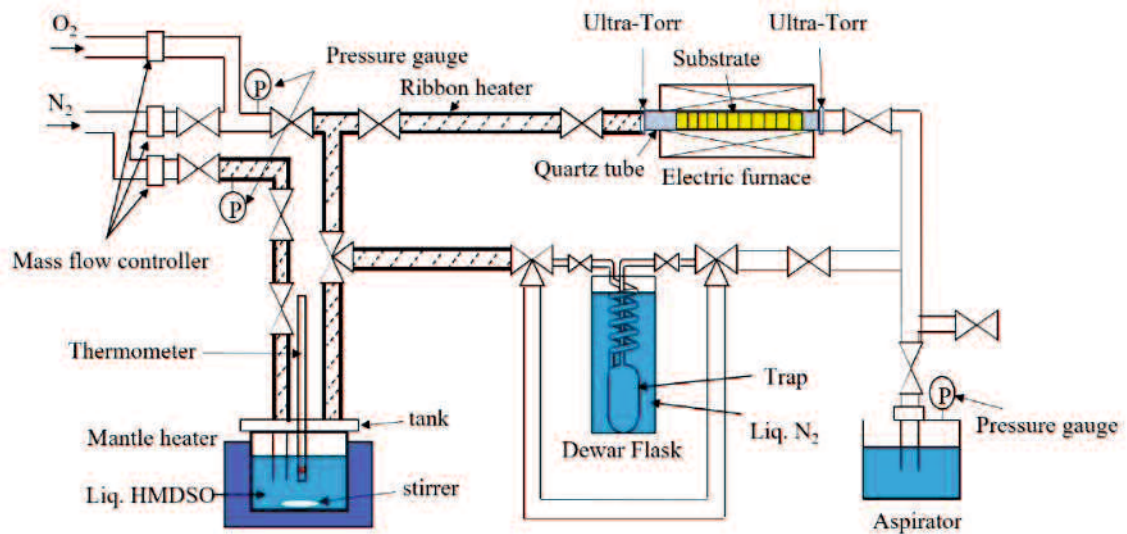


Fig. 2-1 Schematic diagram of experimental equipment

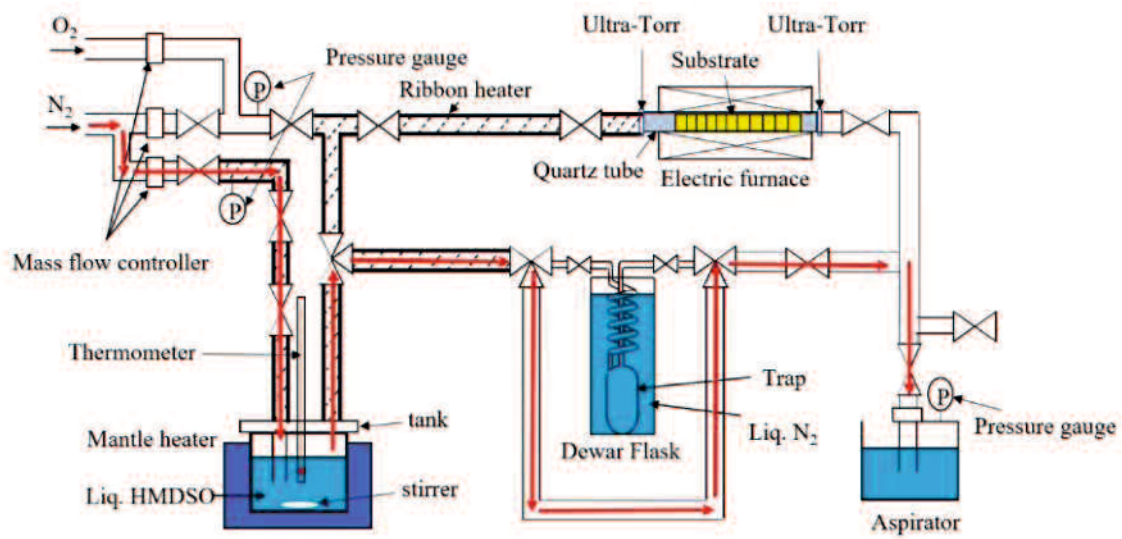


Fig. 2-2 Path that gas flowing in this experiment



Fig. 2-3 Setting part of the trap



Table 2-1 Physical properties of HMDSO <sup>(24)</sup>

Molecular mass [g/mol]	162.38
Melting point [K]	206.15 at 101300 Pa
Boiling point [K]	373.15 at 101300 Pa
Specific gravity (liquid)	0.764 at 293 K

## 2-2-2 反応場温度測定実験

成膜実験では電気炉を使って反応器を加熱している。流入するガスの影響や電気炉の構造上、反応場の温度は流れ方向に分布が発生してしまう。そこで、流れ方向における温度分布を明らかにすることを目的とし、実験を行った。

実験装置の概略図は前節の Fig. 2-1 に示すとおりである。反応場測定実験で用いる経路は大きく分けて、ガス供給部、反応部、ガス処理部で構成されている。なお、ガス供給部、ガス処理部に関しては前節 2-2-1 で記述しているので省略する。

### 1) 反応部

温度計測時の電気炉内部の概略図を Fig. 2-4 に示す。電気炉にはムライトチューブが取り付けられており、そこに石英管(外径：13 mm，内径：10 mm，長さ：1200 mm)を通し、これを反応器とした。上流から経路のステンレス管をボアード・スルーさせており、電気炉入口まで伸ばしてある。

### 2) 反応器の取り付け

反応器の取り付け部分の概略図を Fig. 2-5 に示す。反応器は真空継手 Ultra-Torr (Swagelok 製)を使って経路のステンレス管に取り付けている。Ultra-Torr は O リングを使ってシールするため、石英管でも内部の気密性を保ちながら取り付けることが可能である。ただし、継手部分の形状変化によるガスの乱れを防ぐ目的で Ultra-Torr 内をステンレス管でボアード・スルーさせている。

反応場温度測定では、ガスの流れ方向に対して下流側から反応器内に直径 3.2 mm の K 型シース熱電対(岡崎製作所 製, T35LC-1000A2K9B)を挿入し、経路と熱電対の接続にはコンプレッションフィッティングを用いた。これを用いてガスの漏れを防ぎながら熱電対をスライドさせて、電気炉の入口から流れ方向に 10 mm 間隔で順次計測した。なお、温度データはデータロガー(GRAPHTC 製, GL820)を用いて読み取り、記録を行った。このとき、成膜実験と同条件の窒素ガス $Q_{N_2}$  [SLM]，酸素ガス $Q_{O_2}$  [SLM]を流して計測を行った。

ここで、反応場温度測定実験は、操作圧力  $P = 50$  kPa，総流量 $Q_{total} = 2$  SLM，酸素ガス流量 $Q_{O_2} = 1.7$  SLM，窒素ガス流量 $Q_{N_2} = 0.2$  SLM，窒素バブリングガス流量 $Q_{N_2b} = 0.1$  SLM，電気炉温度  $T_s = 1323 \sim 1473$  K の範囲で、 $T_s$ について 50 K 刻みの条件で実施した。

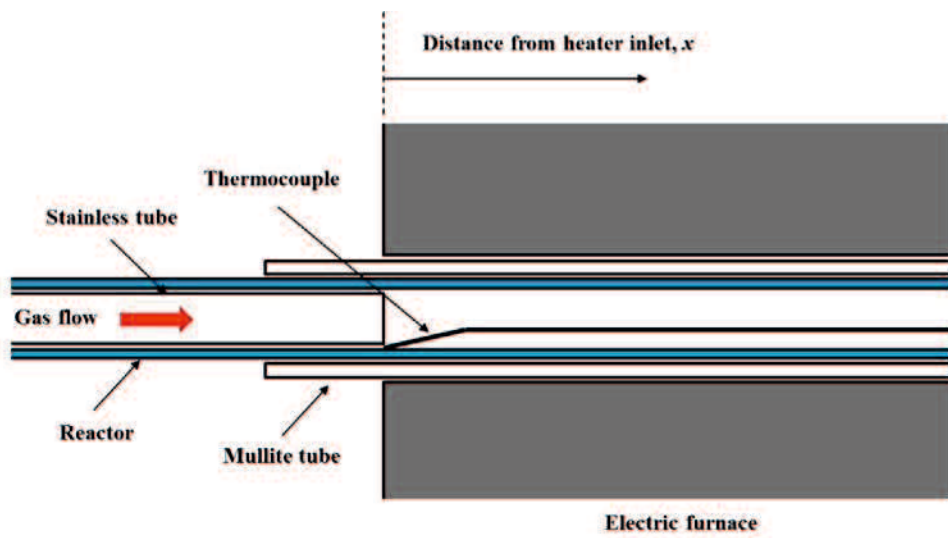


Fig. 2-4 Schematic view of the electric furnace for the temperature measurement

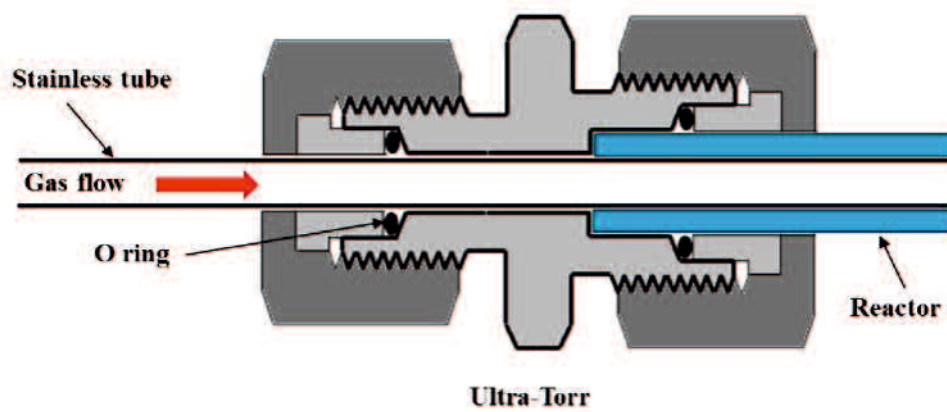
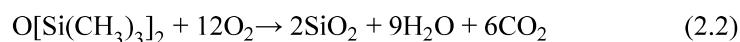


Fig. 2-5 Setting part of the reactor

### 2-2-3 成膜実験

本実験では水平管型熱 CVD 装置を用いて、SiO<sub>2</sub> 膜の生成を行った。総括反応式を Eq. 2.2 に示す。



反応器内において (2.2) 式に従った化学反応を起こさせた。この時に、反応場の温度、酸素ガスの流量が与える影響について検討した。

実験装置の概略図は既に示した Fig. 2-1 のとおりである。成膜実験で用いる経路は大きく分けて、ガス供給部、反応部、ガス処理部で構成されている。なお、ガス供給部、ガス処理部に関しては 2-2-1 節で記述しているので省略する。

#### 1) 反応部

成膜実験時の電気炉内部の概略図を Fig. 2-6 に示す。反応器の取り付けに関しては前節 2-2-2 と同様に Ultra-torr を用いた。この反応器内に SiO<sub>2</sub> 膜の蒸着を行う基板を設置した。基板は石英短管(外径：9 mm，内径：7 mm，長さ：5~20 mm)を流れ方向に沿って連続して設置した。特に流れ方向に成膜量の変化が顕著に表れる領域では 10 mm の短管を設置し、成膜速度分布を細かく捉えられるようにした。

成膜実験では、電気炉により反応器の壁面温度を所望の設定温度  $T_s$  [K] まで加熱したのち、キャリアガスである窒素ガス  $Q_{\text{N}_2}$  [SLM]，反応ガスである酸素ガス  $Q_{\text{O}_2}$  [SLM]，窒素バブリングガス  $Q_{\text{N}_2\text{b}}$  [SLM] により蒸発させた HMDSO 蒸気を供給することで反応器内に設置した基板に SiO<sub>2</sub> 膜の蒸着を行った。また、成膜後には経路内に残留している未反応物を除去するために 1 SLM の窒素ガスを 60 min 供給した。このようにして得られた実験前後における基板の質量変化から、反応器内の各位置での成膜速度  $G$  [kg/m<sup>2</sup>s] を算出した。成膜速度は、実験条件の成膜時間  $\Delta t_R$  [s]，実験前後の石英短管の質量変化  $g_{\text{SiO}_2}$  [kg]，石英短管の表面積  $S$  [m<sup>2</sup>] を用いて Eq. 2.3 のように示される。

$$G = \frac{g_{\text{SiO}_2}}{\Delta t_R \times S} \quad (2.3)$$

ここで、成膜実験は、操作圧力  $P = 50$  kPa，総流量  $Q_{\text{total}} = 2$  SLM，酸素ガス流量  $Q_{\text{O}_2} = 0.1, 1.7$  SLM，窒素ガス流量  $Q_{\text{N}_2} = 0.2, 1.8$  SLM，窒素バブリングガス流量  $Q_{\text{N}_2\text{b}} = 0.1$  SLM，電気炉温度  $T_s = 1323, 1373, 1423, 1473$  K，反応時間  $15 \leq \Delta t_R$  [min]  $\leq 30$  の条件で実施した。

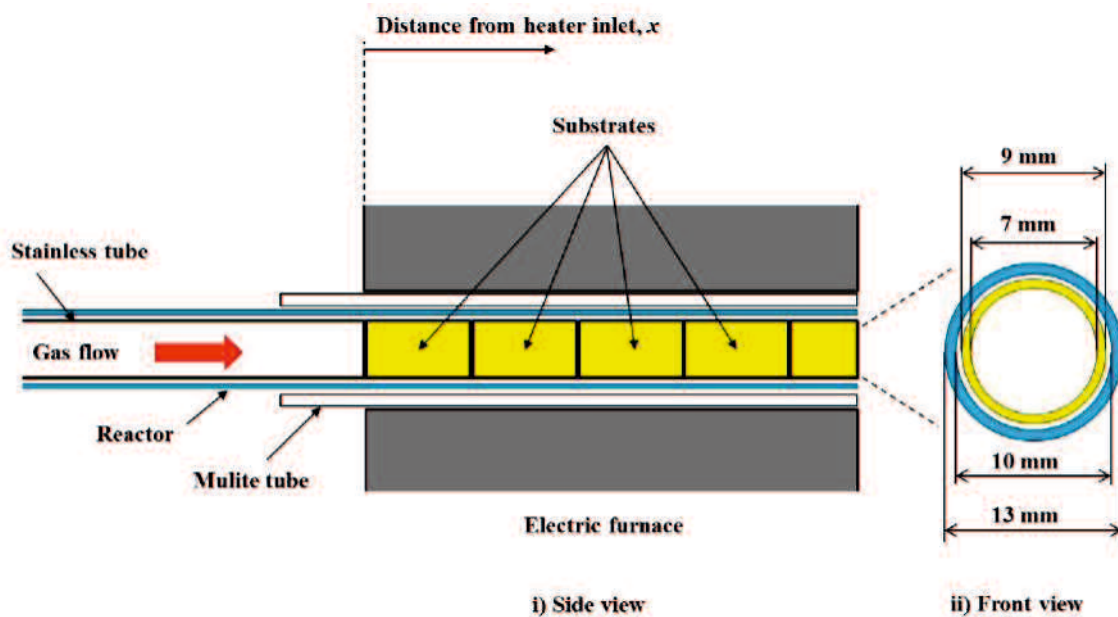


Fig. 2-6 Schematic views of the tubular reactor in the electric furnace

## 2-3 数値解析

成膜実験から得られる反応速度定数，活性化エネルギーおよび拡散係数といった物質移動パラメータを用いて， $\text{O}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$  -  $\text{O}_2$  -  $\text{N}_2$ 系の水平管型反応器における2次元数値解析を行い，流れ方向に対する成膜速度分布を求めた．ここで，数値解析に用いた基礎方程式をTable 2-2に示す．また，数値計算に用いた2次元管型反応器モデルと境界条件をFig. 2-7に示す．これらの基礎方程式群と境界条件は，コントロールボリューム法を用いて離散化した．速度と圧力については，SIMPLE アルゴリズムによって求めた．各離散化方程式について，THOMAS 法に基づいて数値解を求め， $u, w, T, y_{\text{HMDSO}}$  について仮定値と計算値との相対誤差が  $10^{-6}$  以下になるまで計算を続け，定常解を得た．

数値解析では，半径方向および流れ方向のメッシュ数を決定する必要があるため， $(M_r, M_z) = (100, 12000), (110, 13000)$  および  $(120, 14000)$  の条件で，成膜速度分布のメッシュ数依存性について検討を行った．ここで， $M_r$  と  $M_z$  は，それぞれ半径方向成分と軸方向成分に沿ったメッシュ番号を示している． $(M_r, M_z) = (100, 12000)$  と  $(M_r, M_z) = (120, 14000)$  の間の成膜速度分布の最大相対誤差は約 3.4% であった．したがって本研究では， $(M_r, M_z) = (100, 12000)$  のメッシュを用いて数値解析を行うこととした．

Table 2-2 Continuity, Navier-Stokes equation, Energy balance and Mass balance of HMDSO during SiO<sub>2</sub> thermal CVD

Continuity	$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r\rho u) + \frac{\partial \rho w}{\partial z} = 0$
Navier-Stokes (r direction)	$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (\rho u u) + \frac{\partial}{\partial z} (\rho u w) = -\frac{\partial p}{\partial r} - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r\tau_{rr}) - \frac{\partial}{\partial z} \tau_{rz}$
Navier-Stokes (z direction)	$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (\rho u w) + \frac{\partial}{\partial z} (\rho w w) = -\frac{\partial p}{\partial z} - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r\tau_{rz}) - \frac{\partial}{\partial z} \tau_{zz}$
Energy balance	$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r\rho C_p u T) + \frac{\partial}{\partial z} (\rho C_p w T) = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r\lambda \frac{\partial T}{\partial r}) + \frac{\partial}{\partial z} (\lambda \frac{\partial T}{\partial z})$
Mass balance for HMDSO	$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r\rho y_{\text{HMDSO}} u) + \frac{\partial}{\partial z} (\rho y_{\text{HMDSO}} w) = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r\rho D \frac{\partial y_{\text{HMDSO}}}{\partial r}) + \frac{\partial}{\partial z} (\rho D \frac{\partial y_{\text{HMDSO}}}{\partial z})$

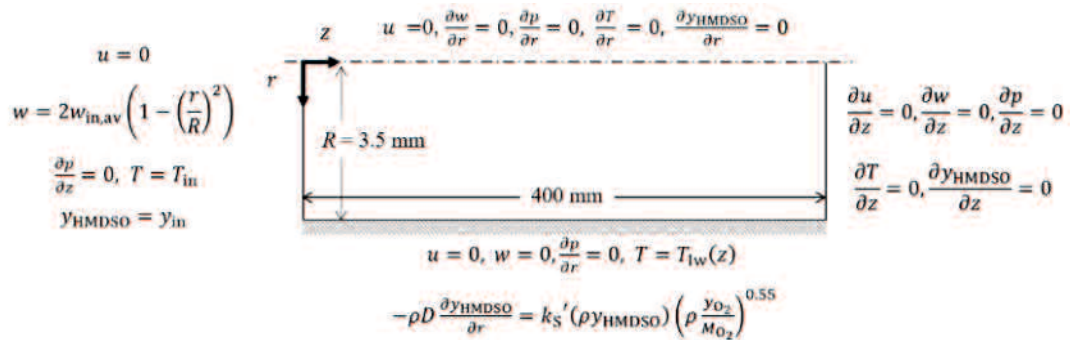


Fig. 2-7 Calculation domain of two-dimensional tube reactor and boundary conditions

## 2-4 結果と考察

### 2-4-1 HMDSO の供給量測定実験結果

はじめに、捕集時間と HMDSO 捕集量の相関関係を調べた。操作圧力  $P=50\text{ kPa}$ 、 $Q_{N_2b}=0.1\text{ SLM}$  の条件において捕集時間  $t_s[\text{min}]$  を 1,2,3,4,5,6, min と変化させた時の実験結果を Fig. 2-9 に示す。グラフの縦軸には捕集量  $g_{\text{HMDSO}}[\text{g}]$ 、横軸には捕集時間  $t_s[\text{min}]$  をとっている。Fig. 2-8 より、HMDSO 捕集量は捕集時間に対して比例関係であることが分かる。しかし、捕集時間が短い時は捕集量が極端に少ない、またはばらつきが大きい結果が得られた。このことから、捕集時間は 5 min 以上が望ましいと考えられた。

よって、捕集時間 5 min の条件で、成膜実験ごとに HMDSO 捕集量測定実験を行い、得られた値を適宜用いることとした。

このようにして得られた捕集実験結果を用いて、反応場入口での HMDSO 質量分率の算出を行う。まず、反応場に供給される HMDSO、 $O_2$ 、 $N_2$  ガスの流速をそれぞれ  $F_{\text{HMDSO}}$ 、 $F_{O_2}$ 、 $F_{N_2}$  [mol/min] とすると、

$$F_{\text{HMDSO}} = \frac{\dot{g}_{\text{HMDSO}}}{M_{\text{HMDSO}}} \quad (2.4)$$

$$F_{O_2} = \frac{PQ_{O_2}}{RT} \quad (2.5)$$

$$F_{N_2} = \frac{P(Q_{N_2} + Q_{N_2b})}{RT} \quad (2.6)$$

となる。このとき、モル分率を  $x_{\text{HMDSO}}$ 、 $x_{O_2}$ 、 $x_{N_2}$  とすると

$$x_{\text{HMDSO}} = \frac{F_{\text{HMDSO}}}{F_{\text{HMDSO}} + F_{O_2} + F_{N_2}} \quad (2.7)$$

$$x_{O_2} = \frac{F_{O_2}}{F_{\text{HMDSO}} + F_{O_2} + F_{N_2}} \quad (2.8)$$

$$x_{N_2} = \frac{F_{N_2}}{F_{\text{HMDSO}} + F_{O_2} + F_{N_2}} \quad (2.9)$$

となる。これらを用いると HMDSO 質量分率  $y_{\text{HMDSO}}$  は以下のように表される。



$$Y_{\text{HMDSO}} = \frac{\frac{\dot{g}_{\text{HMDSO}}}{M_{\text{HMDSO}}}}{\frac{\dot{g}_{\text{HMDSO}}}{M_{\text{HMDSO}}} + \frac{\dot{g}_{\text{O}_2}}{M_{\text{O}_2}} + \frac{\dot{g}_{\text{N}_2}}{M_{\text{N}_2}}} \quad (2.10)$$

ここで、 $\dot{g}_{\text{HMDSO}}$  [g/min]は単位時間当たりのHMDSO捕集量とする。ガス温度及び圧力に関してはマスフローコントローラーの標準状態(ガス温度  $T = 273.15$  K, 圧力  $P = 1013$  hPa)を用いた。また、ここで用いたそれぞれの分子量は、 $M_{\text{HMDSO}} = 162.38$  g/mol,  $M_{\text{O}_2} = 32.00$  g/mol,  $M_{\text{N}_2} = 28.02$  g/mol とした。

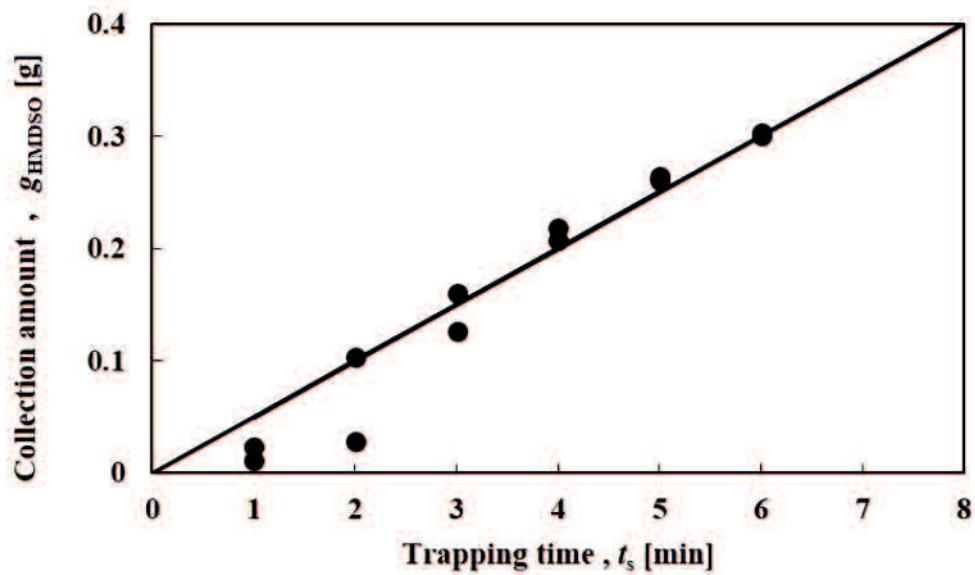


Fig. 2-8 Dependence of the collection amount of HMDSO on trapping time

## 2-4-2 反応場温度測定実験結果

この実験では、電気炉の設定温度が反応場温度分布へ与える影響を調べた。総流量  $Q_{\text{total}} = 2 \text{ SLM}$ ，操作圧力  $P = 50 \text{ kPa}$  において電気炉の設定温度  $T_s \text{ [K]}$  を 1323, 1373, 1423, 1473 K と変更させ、温度測定を行った。その結果を Fig. 2-9 に示す。

Fig. 2-9 より、全ての温度条件において、電気炉入口から中心に進むにつれて温度が上昇し、約 0.15 m ほど均熱(最高温度から 3%以内)の区間となり、中心から出口に進むにつれて温度が下降していく結果が得られた。この結果が得られた原因として、電気炉の構造上の問題が挙げられる。ここで、Fig. 2-10 に電気炉の概略図を示す。Fig. 2-10 より、電気炉内の温度を制御するための熱電対が中心部の 1 つしかないことが分かる。このことが、中心付近では設定温度に近く、両端では温度が下がる原因として考えられる。さらに、入口と出口での温度を比較すると、入口の方が低いことが分かる。この原因としては、入口から反応場に低温のガスが流入していることが考えられる。

ここで得られた温度分布は、後述する成膜速度分布から考察を行う際に用いる。

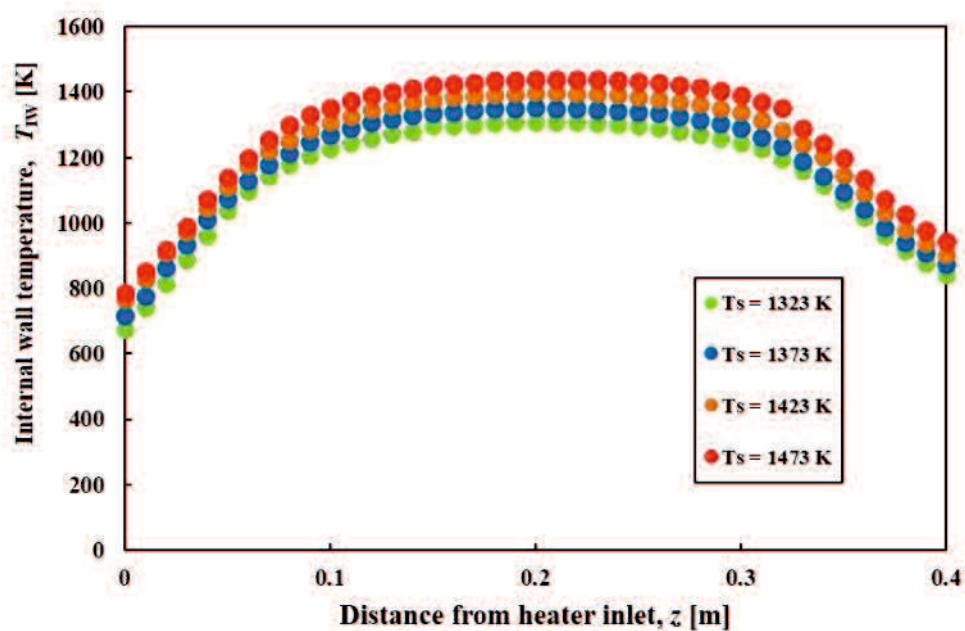


Fig. 2-9 Dependence of the internal wall temperature distribution along the flow axis on the setting temperature.

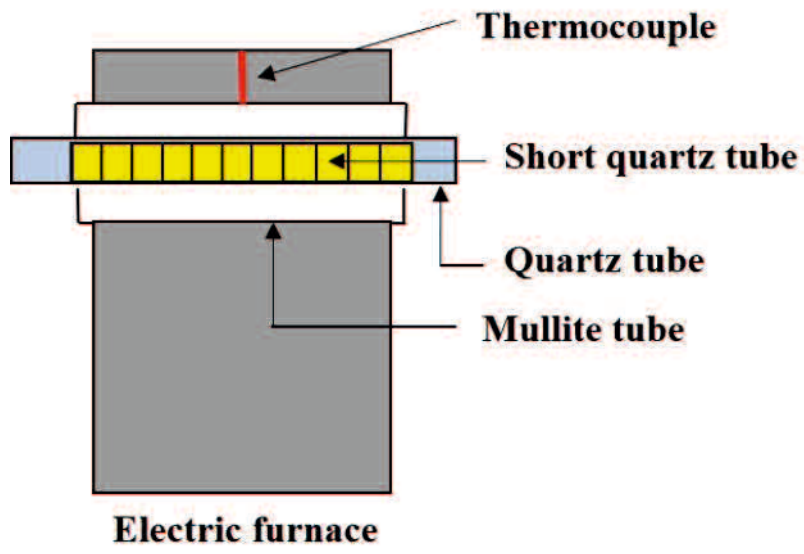


Fig. 2-10 Schematic diagram of electric furnace

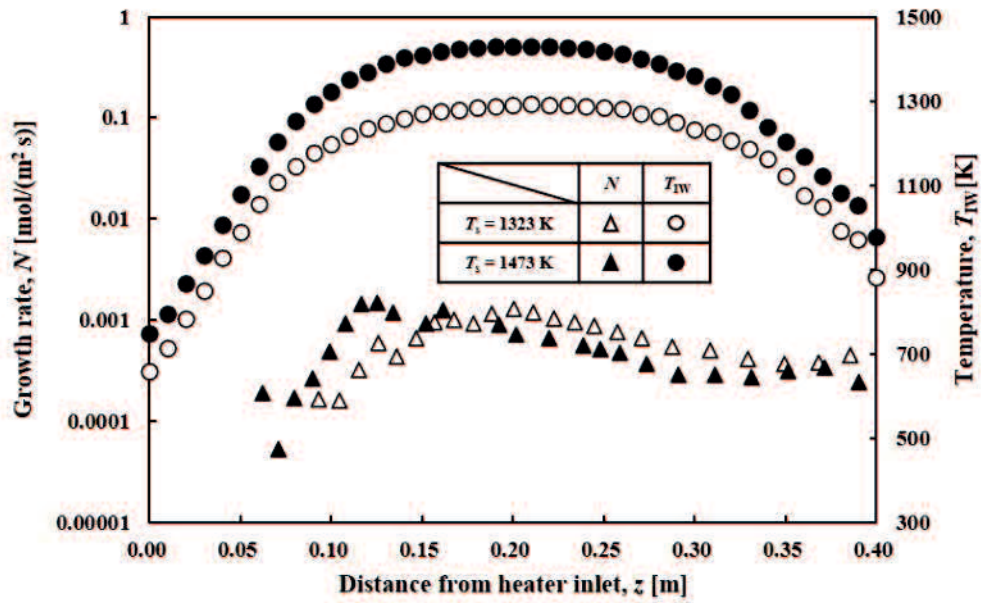
### 2-4-3 成膜実験結果

ここでは、実験より得られた成膜速度分布を考察していく。Fig. 2-11 に、操作圧力  $P=50$  kPa の条件において、反応器入口での酸素モル分率および電気炉設定温度を変更したときの成膜速度分布を示す。ここで、(a) は各ガス流量  $Q_{O_2}=0.1$  SLM,  $Q_{N_2}=1.8$  SLM,  $Q_{N_2b}=0.1$  SLM, つまり、反応器入口での酸素モル分率  $x_{O_2,init}=0.05$  の条件において、設定温度を  $T_s=1323, 1473$  K で変更したもの、(b) は各ガス流量  $Q_{O_2}=1.7$  SLM,  $Q_{N_2}=0.2$  SLM,  $Q_{N_2b}=0.1$  SLM, つまり、反応器入口での酸素モル分率  $x_{O_2,init}=0.85$  の条件において、設定温度  $T_s=1323, 1473$  K で変更したものを示している。グラフの左縦軸には成膜速度  $N$  [mol/(m<sup>2</sup> s)] , 右縦軸には測定した炉内壁面温度  $T_{iw}$  [K], 横軸には電気炉入口からの距離  $z$  [m] をとっている。

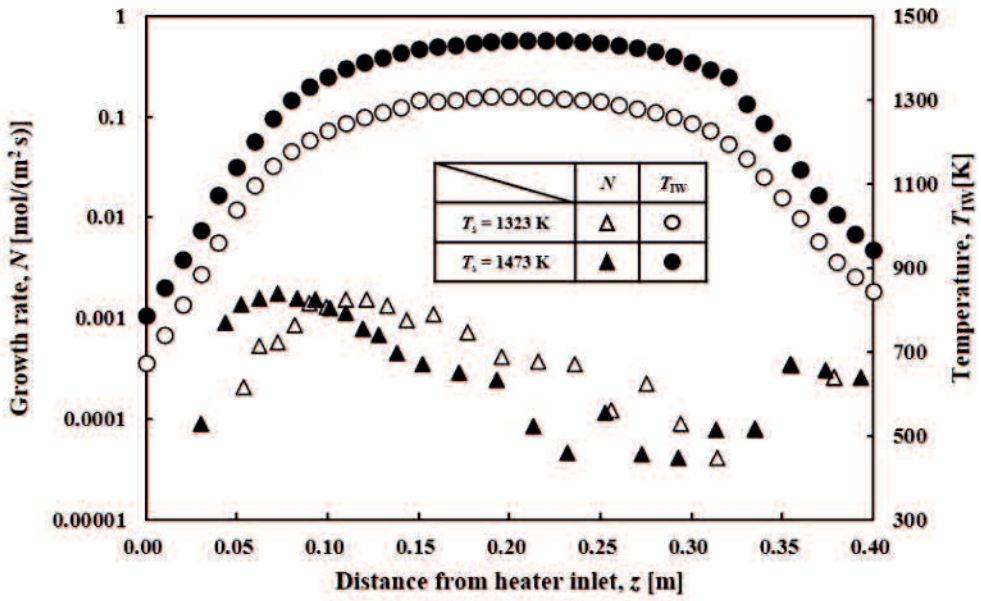
Fig. 2-11 の(a) における  $T_s=1323$  K の結果を例に、成膜速度について電気炉入口から軸方向に沿って考察すると、 $0\text{ m} < z < 0.09\text{ m}$  の範囲では成膜していないことが分かる。次に、成膜は  $z=0.09\text{ m}$  で始まり、成膜速度が  $0.1\text{ m} < z < 0.2\text{ m}$  の範囲で急激に増大したのちに最大となり、 $0.2\text{ m} < z < 0.3\text{ m}$  の範囲では下流に向かうに従い減少している。この傾向は、温度条件により流れ軸方向に分布がシフトはするものの、Fig. 2-11 に示す全ての成膜速度分布に共通している。

また、成膜速度分布の温度依存性に注目すると、成膜速度の最大値は、 $T_s=1323, 1473$  K の間で大きな違いは見られなかった。しかし、流れ軸方向における成膜速度の最大値の位置については、 $T_s=1473$  K のほうが、 $T_s=1323$  K と比較して上流側にシフトする結果となっていた。これについては、反応場がより高温になると、反応に必要なエネルギーをより上流側で得られるためではないかと考えられる。

また、成膜速度分布の酸素モル分率依存性に注目し、Fig. 2-11 の(a), (b) を比較すると、 $T_s=1323, 1473$  K のどちらの温度条件においても、 $x_{O_2,init}=0.05$  よりも  $x_{O_2,init}=0.85$  のほうが、流れ軸方向においてより上流側で膜生成が開始される結果となっていた。これは、反応が酸素濃度に依存しているためであると考えられる。また、 $x_{O_2,init}=0.05$  よりも  $x_{O_2,init}=0.85$  のほうが、最大値をとった後の成膜速度の減少過程において、勾配が大きくなることが明らかとなった。これについては、酸素濃度が高くなると、基板に付着しない  $SiO_2$  粒子が生成されることに起因するのではないかと考えられる。



(a)  $x_{O_2,init} = 0.05$



(b)  $x_{O_2,init} = 0.85$

Fig. 2-11 Temperature and initial oxygen mole fraction dependence of Growth rate distribution

#### 2-4-4 成膜過程における物質移動モデル

ここでは化学反応を含む物質移動モデルの構築を行う。HMDSO が  $\text{SiO}_2$  になるまでの過程を検討するにあたり、秋山ら<sup>25)</sup>が提案したモデルを参考にした。彼らは管状の反応器における CVD の基本モデルで原料が所望の薄膜になるまでの過程として、以下のように提案している。

- 1) 原料が気相反応を経て中間体となる。
- 2) 中間体が基板表面へと拡散される。
- 3) 中間体が表面反応を経て膜になる。

彼らはこのモデルに基づき、解析および反応速度の説明を試み、必要に応じてモデルの修正が必要であると報告している。秋山ら<sup>25)</sup>のモデルに基づくと、物質移動過程は Fig. 2-12 のように示され、このモデルを修正し、律速の概念を取り入れて考察を行う。

本研究では、気相反応は上記の 3 つの過程において非常に早く進行すると仮定し、以下に示す 2 つの過程で構成されると考えた。

- 1) 原料が基板表面へと拡散される。
- 2) 原料が表面反応を経て膜になる。

このようにして修正を行った、本研究における物質移動過程のモデルを Fig.2-13 に示す。

ここで、前節 2-4-3 に示した成膜速度分布を 2 つの領域に分類したものを例として Fig. 2-14 に示す。物質移動過程は、Fig. 2-14 に示すように以下の 2 つの律速段階を経ていることが示唆された。

領域 A) 成膜速度の最大値よりも上流側で、成膜速度が反応場温度に対応して上昇する領域

領域 B) 成膜速度の最大値よりも下流側で、反応場温度が均熱 (最大温度から 3%以内) であるにも関わらず、成膜速度が減少する領域

この 2 つの領域に関してそれぞれ考察する。

まずはじめに、領域 A) について検討を行う。領域 A) においては、原料は十分に存在しており、成膜速度が反応場温度に対応して上昇していることから、物質移動は化学反応律速であると考えられる。この領域において、Fig. 2-15 に示す微分反応器モデル<sup>26)</sup>を用い、 $i$  番目の石英短管における HMDSO の消費速度を以下に示すような物質収支式を用いて算出した。

$$G_{HMDSO}|_i - \overline{G_{HMDSO}}|_{i+1} = \frac{1}{2} G_{SiO_2}|_{i+\frac{1}{2}} \frac{M_{HMDSO}}{M_{SiO_2}} \quad (2.11)$$

このとき、 $i$  番目の石英短管に対し、単位時間あたりに流入した HMDSO の質量流量から管外に流出した質量を引いた分が全て成膜したとする。また、 $G_{HMDSO}$  [kg/s]、 $G_{SiO_2}$  [kg/s]、 $M_{HMDSO}$  [kg/mol]、 $M_{SiO_2}$  [kg/mol] は、それぞれ HMDSO の質量流量、 $SiO_2$  の生成速度、HMDSO の分子量、 $SiO_2$  の分子量をそれぞれ示している。同様のプロセスで、 $O_2$ 、 $CO_2$ 、 $H_2O$  の消費および生成速度を算出することができる。このような物質収支式を、反応器入口の石英短管から順次計算することで、HMDSO のモル分率は  $x_{HMDSO}|_i$  として以下のように与えられる。

$$x_{HMDSO}|_i = \frac{\frac{G_{HMDSO}|_i}{M_{HMDSO}}}{\frac{G_{HMDSO}|_i}{M_{HMDSO}} + \frac{G_{O_2}|_i}{M_{O_2}} + \frac{G_{CO_2}|_i}{M_{CO_2}} + \frac{G_{H_2O}|_i}{M_{H_2O}} + \frac{G_{N_2}|_i}{M_{N_2}}} \quad (2.12)$$

ここで、 $G_j|_i$  [kg/s]、 $M_j$  [kg/mol] はそれぞれ、成分  $j$  の質量流量と成分  $j$  の分子量を示す。さらに、Eq. 2.12 を用いて、HMDSO のモル濃度  $C_{HMDSO}|_i$  は以下の式のように表される。

$$C_{HMDSO}|_i = \frac{P}{R_0 T_{IW}|_i} x_{HMDSO}|_i \quad (2.13)$$

ここで、 $P$  [Pa]、 $R_0$  [J/(K mol)]、 $T_{IW}|_i$  [K] は、操作圧力、気体定数、壁面温度をそれぞれ示す。また、 $SiO_2$  膜生成時の化学反応を HMDSO 濃度の一次反応と仮定すると、成膜速度  $N_{SiO_2}$  [mol/m<sup>2</sup>/s] は以下のように表される。

$$N_{SiO_2} = \frac{G_{SiO_2}|_{i+\frac{1}{2}}}{M_{SiO_2}} = k_s|_{i+\frac{1}{2}} C_{HMDSO}|_{i+\frac{1}{2}} = k_s|_{i+\frac{1}{2}} \frac{C_{HMDSO}|_i + C_{HMDSO}|_{i+1}}{2} \quad (2.14)$$

したがって、表面反応速度定数  $k_s$  [m/s] は以下のように求められる。

$$k_s|_{i+\frac{1}{2}} = \frac{G_{SiO_2}|_{i+\frac{1}{2}}}{M_{SiO_2} C_{HMDSO}|_{i+\frac{1}{2}}} \quad (2.15)$$

このようにして得られた表面反応速度定数  $k_s$  [m/s] を用いたアレニウスプロットを Fig. 2-16 に示す。Fig. 2-16 より、反応器入口での酸素モル分率  $x_{O_2,init} = 0.05$  の場合での表面反応

速度定数と  $x_{O_2,init} = 0.85$  の場合での表面反応速度定数は、以下に示すように、異なる 2 つの式で表される結果となった。

$$k_s|_{x_{O_2,init} = 0.05} = 20020 \exp\left(\frac{-117000}{R_0 T_W}\right) \quad (2.16)$$

$$k_s|_{x_{O_2,init} = 0.85} = 7580 \exp\left(\frac{-114000}{R_0 T_W}\right) \quad (2.17)$$

よって、本実験で  $\text{SiO}_2$  膜を生成するにあたり、CVD 中で起こる化学反応の化学反応式のように、化学反応速度が HMDSO 濃度の 1 次だけでなく酸素濃度の  $n$  乗にも依存するとした場合についても検討を行った。この場合、成膜速度は以下の式のように表すことができる。

$$N_{\text{SiO}_2} = \frac{G_{\text{SiO}_2}}{M_{\text{SiO}_2} S} = k_s C_{\text{HMDSO}} C_{\text{O}_2}^n \quad (2.18)$$

フィッティングより、 $n = 0.55$  ということが明らかとなり、この式から得られた表面反応速度定数  $k_s$  [m/s] を用いたアレニウスプロットを Fig. 2-17 に示す。Fig. 2-17 より、反応器入口での酸素モル分率  $x_{O_2,init} = 0.05, 0.85$  の 2 つの条件での表面反応速度定数を一本の近似直線により表すことができることがわかる。このアレニウスプロットより、 $x_{O_2,init} = 0.05$  および  $0.85$  の表面反応速度定数はいずれも、以下の式で表すことができる。この近似直線の切片が示す頻度因子は 8940 であり、また、勾配は活性化エネルギー  $\Delta E$  と一般ガス定数  $R_0$  の比  $\Delta E/R_0$  を示すことから、活性化エネルギー  $\Delta E$  は 127 kJ/mol であることが明らかとなった。

$$k_s = 8940 \exp\left(\frac{-127,000}{R_0 T_W}\right) \quad (2.19)$$

続いて、領域 B) について検討を行う。領域 B) においては、壁面温度が高いことで反応速度が速くなり、それによって下流側に進むにつれて原料の枯渇が生じていると考えられる。よってこの領域では、物質移動は原料の拡散律速であると考えられる。この領域において、成膜速度  $G$  [kg/m<sup>2</sup>s] と拡散係数  $D$  [m<sup>2</sup>/s] には以下に示す式のような関係があると、秋山ら<sup>25)</sup>によって報告されている。

$$D = -\frac{d(\ln G_{\text{SiO}_2})}{dz} r^2 u \frac{1}{Sh} \quad (2.20)$$



ここで、 $\frac{d(\ln G_{\text{SiO}_2})}{dz}$ は、拡散律速領域における成膜速度分布を片対数軸によりプロットした際の傾きを示す。また、 $r$  [m]、 $u$  [m]、 $Sh$ はそれぞれ、石英短管の半径、拡散律速領域における平均ガス流速、シャーウッド数 (= 3.66) を示す。

Fig. 2-18 に、 $x_{\text{O}_2,\text{init}} = 0.05$ と $x_{\text{O}_2,\text{init}} = 0.85$ の場合における拡散係数の、拡散律速領域の平均温度依存性について示す。プロットは実験より得られた拡散係数、実線および破線は温度のべき数を 1.75 とした場合の近似曲線を示している。温度のべき数については、Fuller ら<sup>27)</sup>によって多原子ガスにおいて成り立つと報告されているものである。Fig. 2-18 より、多少のばらつきはあるものの、拡散係数は $T_{\text{av}}^{1.75}$ を用いて表すことができることが明らかとなった。 $x_{\text{O}_2,\text{init}} = 0.85$ の拡散係数は、 $x_{\text{O}_2,\text{init}} = 0.05$ の拡散係数よりも高くなる結果となった。これは、拡散係数に影響を及ぼす成膜速度分布の勾配の変化に起因していると考えられ、成膜速度分布が粒子生成の影響を受けている可能性があるが、その理由は不明である。よって今後、このメカニズムについて詳細に理解するため、粒子生成のない条件下で拡散係数について検討を行う必要があると考えられる。

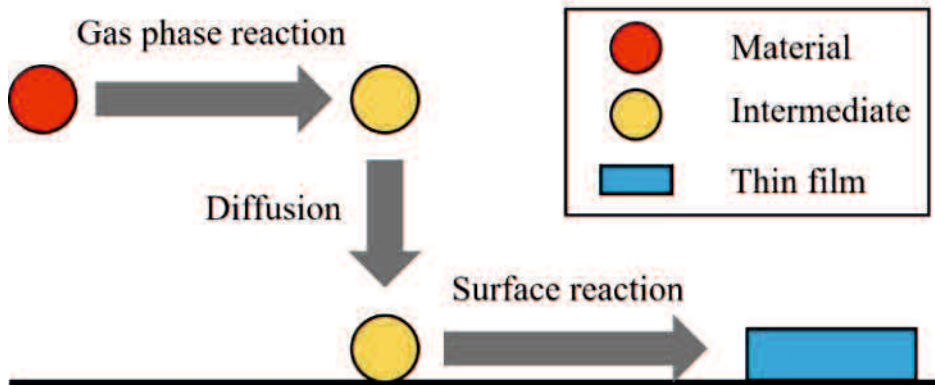


Fig. 2-12 Mass transfer model

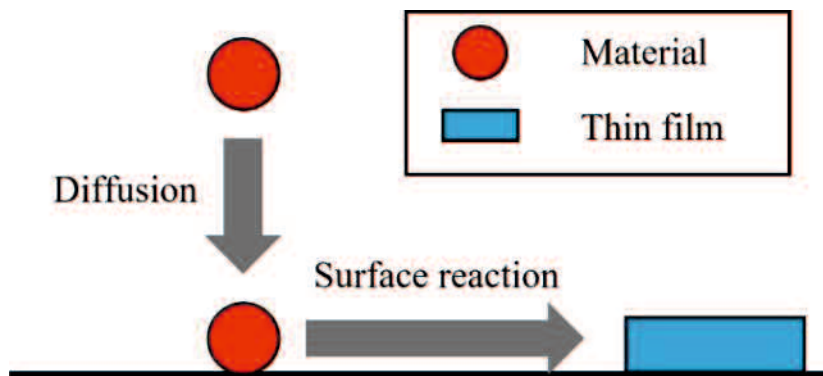


Fig. 2-13 Modified Mass transfer model

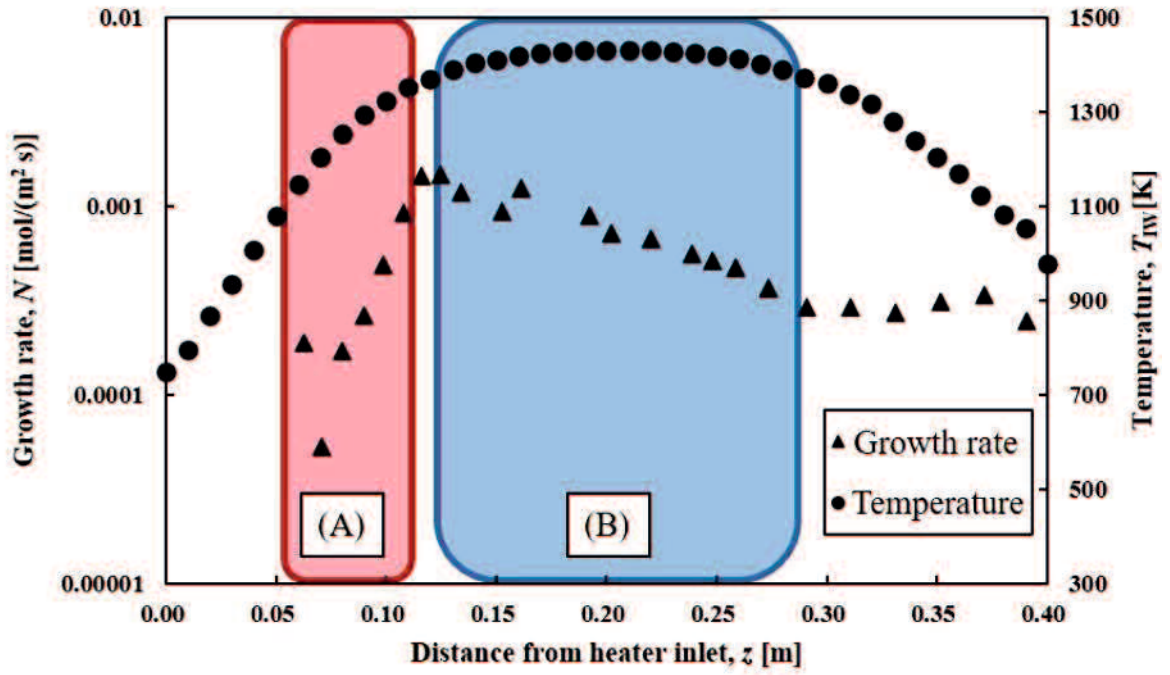


Fig. 2-14 Growth rate distribution

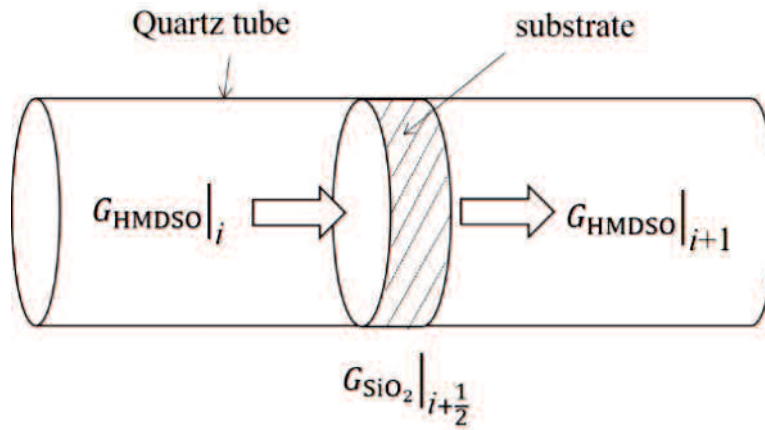


Fig. 2-15 Differential reactor model to determine the surface reaction rate constant

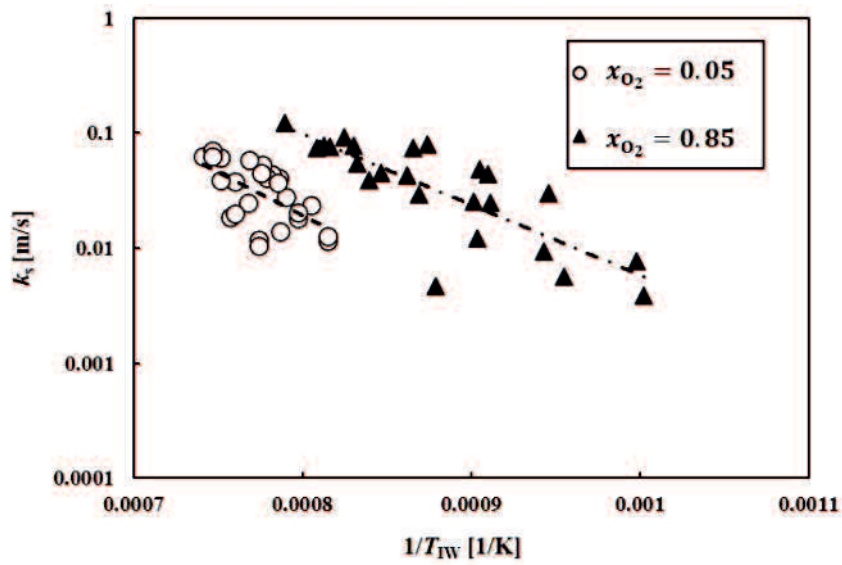


Fig. 2-16 Arrhenius plot of the surface reaction rate constant for the effect of initial oxygen mole fraction

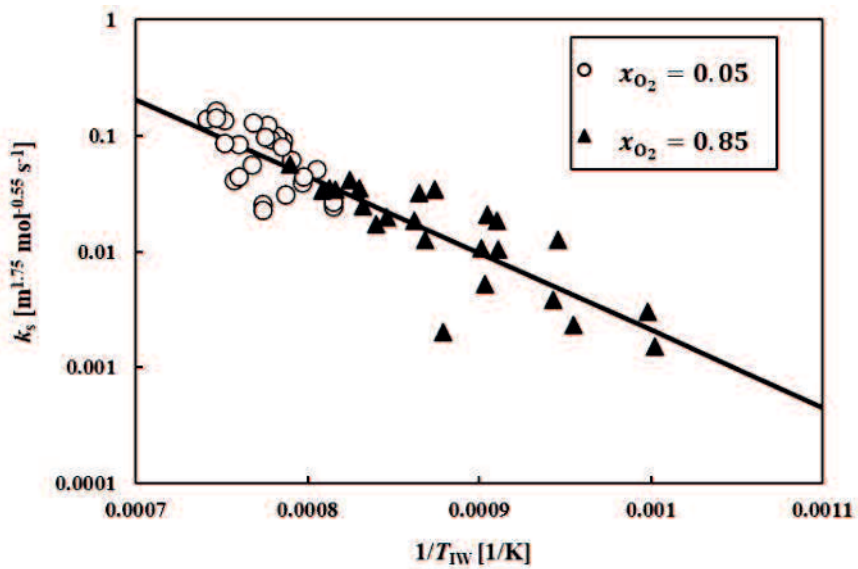


Fig. 2-17 Arrhenius plot of surface reaction rate constant for the effect of initial oxygen mole fraction when oxygen concentration is taken into account

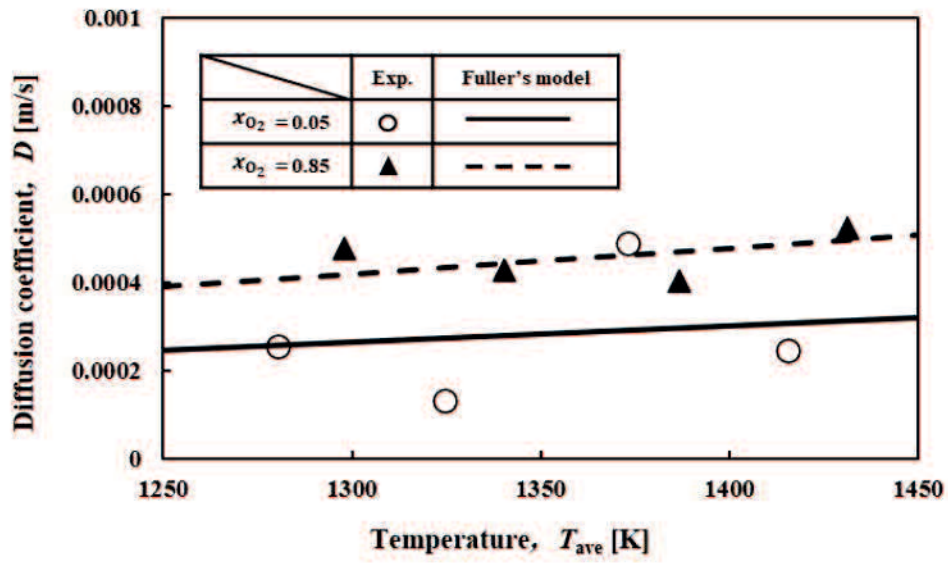


Fig. 2-18 Dependence of estimated diffusion coefficient on the temperature with the effect of initial oxygen mole fraction

#### 2-4-5 成膜速度分布の数値解析結果と実験結果の比較

Fig. 2-19 に，反応管軸方向の成膜速度分布を示す．グラフの縦軸は成膜速度  $N_{\text{SiO}_2}$  [mol/m<sup>2</sup>/s]，横軸は反応器入口からの距離  $z$ [m]を示している．また，プロットが実験により得られた成膜速度分布，ラインが数値解析により得られた成膜速度分布を示している．Fig. 2-19 より，数値解析結果は， $x_{\text{O}_2,\text{init}} = 0.05$ および $T_s = 1323$  Kの条件を除き，表面反応律速領域においては実験結果と一致していることがわかる．しかし，拡散律速領域においては，数値解析結果が実験結果よりも流れ軸方向に対してより緩やかに減少している．

ここで，50 kPa のような大気圧近傍の圧力条件下において，気相で過剰な核生成が生じた場合に，基板上に膜生成するのではなく，基板に付着しない粒子が生成するのではないかと考えられた．この粒子生成の与える影響を検討するため，反応器の出口に粒子捕集用のメンブレンフィルターを設置し，CVD 薄膜生成実験を行った．

この実験の結果，Fig. 2-20 に示す．このように反応管出口において粒子の発生が確認された．また，Table 2-3 に， $T_s = 1273$  K， $x_{\text{O}_2,\text{init}} = 0.85$ の CVD 実験における物質収支について示す．Table 2-3 より，捕集された粒子の質量が生成した膜の約 2 倍となっていることがわかる．これらの事から，CVD 実験中に，基板に付着しない粒子が生成しており，拡散律速領域において数値解析結果が実験結果を大きく上回ったのではないかと考えられる．

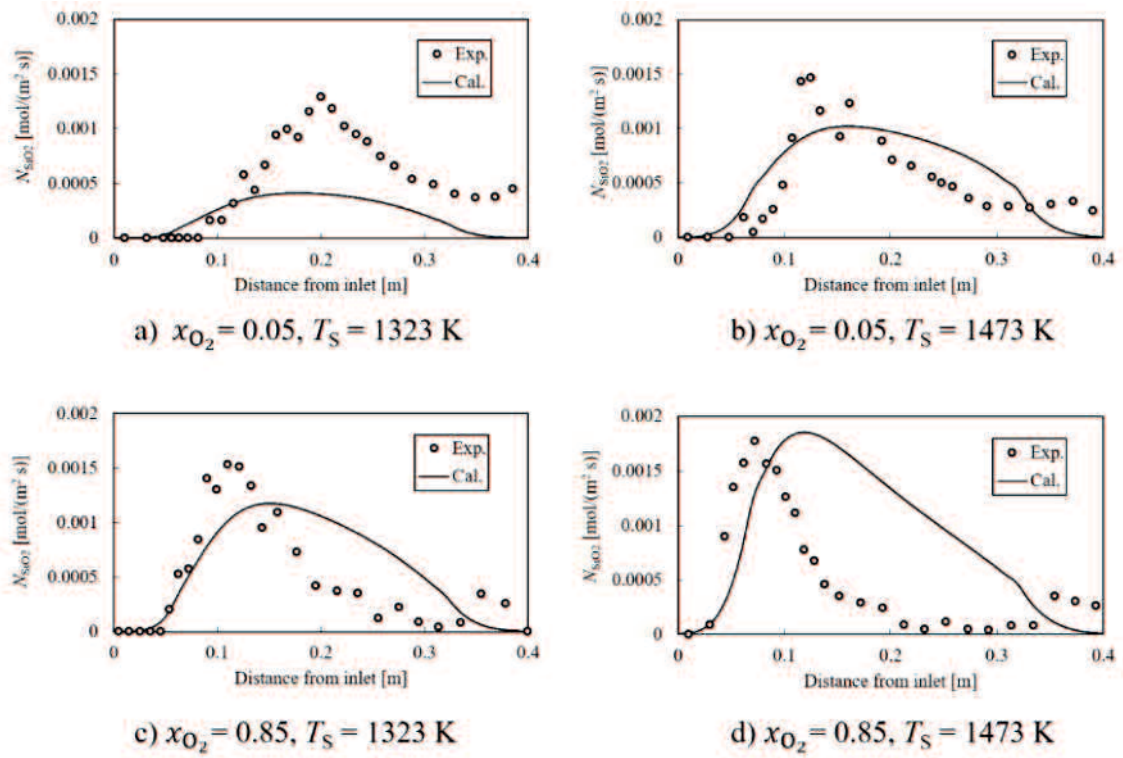


Fig. 2-19 Calculation results of growth rate distribution along the flow axis for SiO<sub>2</sub> film coating with experimental results



Fig. 2-20 photograph of particles formed during chemical vapor deposition on the membrane filter

Table 2-3 Mass balance during chemical vapor deposition at  $T_s = 1273$  K,  $x_{O_2} = 0.85$

Supply amount of HMDSO [g]	0.722
Total film mass [g]	0.091
Particle mass [g]	0.261



## 2-5 結言と本章の課題

本章では、水平管型熱 CVD 装置を用いて SiO<sub>2</sub> 薄膜の生成を行い、成膜速度について実験系および数値解析の 2 つの観点から検討を行う事で以下の結論が得られた。

- 1) 物質移動の律速段階は表面反応から原料の拡散へと移行する。
- 2) 微分反応器モデルを用いることで、表面反応速度が HMDSO 濃度の 1 次だけでなく、酸素濃度の 0.55 乗にも依存すること、表面反応速度定数の活性化エネルギーが 127 kJ/mol であることが明らかとなった。
- 3) 拡散律速領域における見かけの拡散係数は、秋山らのモデルに従って得られ、温度の 1.75 乗に比例する。
- 4) 化学反応を用いた熱および物質移動の数値解析により、拡散律速領域を除く一部分において成膜速度分布が再現された。

このような結論が得られたものの、数値解析では、拡散律速領域において実験結果を大きく上回る成膜速度を見積もることとなった。これは、拡散律速領域において基板に付着しない粒子が生成しており、その影響を考慮できていないためであると考えられる。このことが本章の課題であり、粒子の生成を抑制した状態で適切な拡散係数を検討すべきである。具体的には、粒子生成を抑制可能な減圧条件下での薄膜生成を行う必要がある。

## 第 3 章 実験系の見直しと改良

### 3-1 概要

第 2 章において、粒子生成を抑制した状態での薄膜生成が必要であることが明らかとなった。よって本章では、粒子生成の抑制が可能とされる、減圧条件下での薄膜生成実験を行うために、減圧条件でも運転可能な実験装置へと改良し、それに適した実験方法の確立を行う。また、これまでの実験結果の健全性を確認し、実験系の見直しを行う。

## 3-2 実験装置の改良と実験方法

### 3-2-1 HMDSO の供給量測定実験

第2章までに、操作圧力  $P = 50 \text{ kPa}$  の条件での捕集および成膜実験を行ってきたものの、成膜実験が経路のつまりによって中断されることがあり、HMDSO 蒸気が過剰に供給されたり、HMDSO 供給量が安定していないことが考えられた。よって、実験系からの見直しを行うためにまず捕集実験の再現性の確認を行った。具体的には、操作圧力  $P = 50 \text{ kPa}$ 、窒素バブリングガス流量  $Q_{N_2b} = 0.1 \text{ SLM}$ 、HMDSO を貯蔵しているタンク温度  $T_{HMDSO} = 283 \text{ K}$ 、捕集時間  $t_s = 5 \text{ min}$  といった条件で捕集実験を実施した。Fig. 3-1 に、捕集実験結果を示す。Fig. 3-1 より、前章で再現性があると結論付けた捕集時間  $t_s = 5 \text{ min}$  でも、HMDSO 捕集量が  $g_{HMDSO} = 0.04 \sim 0.27 \text{ [g]}$  と大きく変化しており、実際は再現性が確認できない状態であることが明らかとなった。さらに、前章で得られた成膜速度分布の解析結果と実験結果に大きな相違が生じており、粉体生成の影響を低減させることも必要であることが明らかとなった。これらのことから、装置を減圧条件に対応させるとともに、HMDSO 供給量の安定性についても対策が必要があると考えられ、それぞれについて改良を行った。

はじめに、実験装置を減圧条件に対応させるために行った対策について説明する。

改良前の実験装置とその対策)

1) 経路の継ぎ目にタイゴンチューブを用いていた。

対策) 経路の継ぎ目に真空用ホースを用いた。真空用ホースはタイゴンチューブに比べ硬く、肉厚も約  $5 \text{ mm}$  ほど厚いことから、減圧条件でも潰れずに使用することができた。

2) 原料の HMDSO はガラス製のセパブルフラスコに保管していた。

対策) 原料の HMDSO を専用のステンレス製タンクに変更することにより、タンクそのもののリークが無くなるだけでなく、真空用ホースおよび SUS 管を用いた経路への接続が容易となり、接続部からの漏れを大幅に低減することができた。

続いて、供給量を安定させるために行った対策について説明する。

改良前の実験装置とその対策)

1) 原料タンクにシリコンチューブを巻き、恒温槽によって冷却された水とそのチューブに循環させて行っていたタンクの温度調節を行っていた。

対策) 原料タンクを恒温槽内に設置し直接温度調節を行うことができるように変更した。

2) 窒素バブリングガスがタンクに供給されるまでの経路をリボンヒーターにより  $333 \text{ K}$

に加熱していた。

対策) シリコンチューブを原料タンク周囲の経路に巻き付け、断熱材により覆い、シリコンチューブに恒温槽で 283 K に調整した水を循環させ温度調節を行う事で、タンクと同じ温度の窒素によりバブリングが行われるようにした。

3) タンクからトラップおよび反応器までの経路の長さが 2~3 m ほどもあるうえに何度も直角に曲がっていた。

対策) タンクから反応器入り口までの区間の経路の長さを約 1 m に短縮し、経路の曲がりも最小限になるよう変更を行った。

4) 経路の圧力調整をボールバルブで行っていた。

対策) 経路の圧力調整をニードルバルブに変更した。

改良した実験装置を Fig. 3-2 に示す。

ここで、実験方法については、前章の 2-2-1 節でも述べた手順でコールドトラップを用いて行うが、改良した装置を用いて減圧条件下で実験を行うには、原料が過剰に供給されるのを防ぐ目的で供給するガスの流量を小さくする必要があったため、窒素バブリングガス流量  $Q_{N_2b} = 0.01 \text{ SLM}$  へと変更している。また、窒素バブリングガス流量を小さくしたことにより、捕集時間を長くする必要が生じたため、捕集時間も  $t_s = 10 \text{ min}$  へと変更しており、窒素バブリングガスのみの供給で行っていたコールドトラップを、総ガス流量  $Q_{\text{total}} = 0.3 \text{ SLM}$  となるように窒素ガス流量  $Q_{N_2} = 0.29 \text{ SLM}$  をバブリングガスとは別に供給して行うこととした。総ガス流量は、アスピレーターによる減圧を安定して保つことのできる流量へと変更する必要があったためこのような条件に設定した。

これらのように改良を行った装置および実験方法を用いて再び捕集実験を行い、再現性の確認を行った。実験条件は、操作圧力  $P = 50, 25 \text{ kPa}$ 、窒素バブリングガス流量  $Q_{N_2b} = 0.01 \text{ SLM}$ 、窒素ガス流量  $Q_{N_2} = 0.29 \text{ SLM}$ 、HMDSO を貯蔵しているタンク温度  $T_{\text{HMDSO}} = 283 \text{ K}$ 、捕集時間  $t_s = 10 \text{ min}$  といった条件で行うこととした。

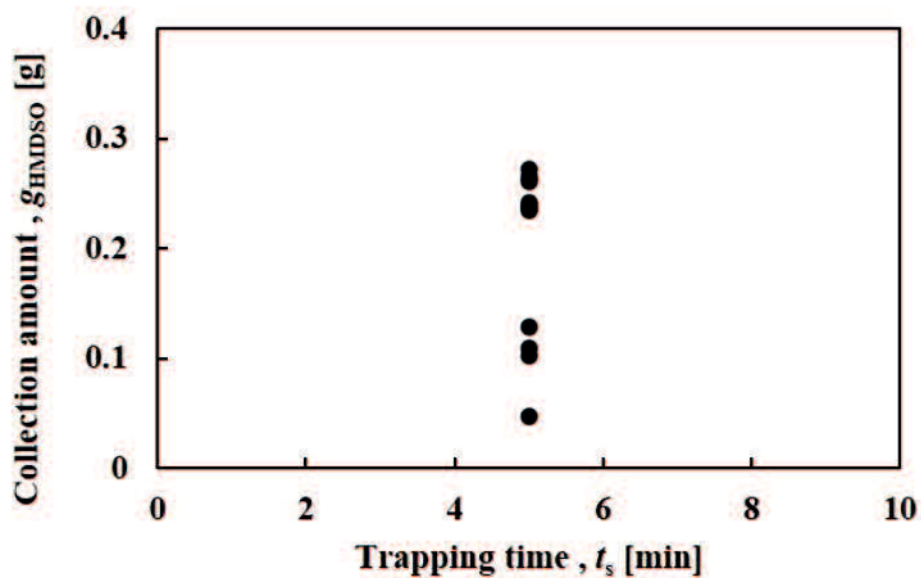


Fig. 3-1 Confirmation result of Reproducibility of collection amount of HMDSO

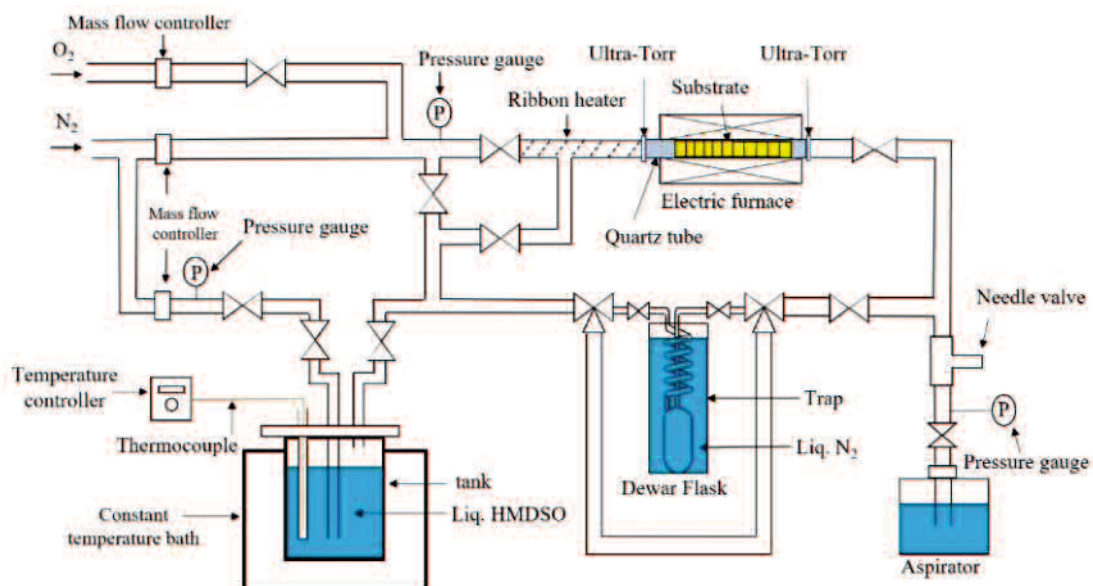


Fig. 3-2 Improved experimental equipment

### 3-2-2 成膜実験

前節 3-2-1 でも述べたように、前章までの成膜実験では経路のつまりによって実験が中断されることがあった。経路のつまりは、前章 Fig. 2-1 で示した実験装置の、反応器出口付近に設置したバルブに、実験中に生成したものの、基板に付着しなかった粉体が堆積したことによって生じていた。Fig. 3-3 に示す写真は、反応器入口手前側の経路を成膜実験後に撮影したものである。Fig. 3-3 より、反応器手前側にも関わらず薄膜生成および粒子生成が局所的に起こっていることが確認された。よって、成膜実験についても実験系の見直しが必要であると考えられたため、成膜速度分布の再現性の確認を行った。具体的には、操作圧力  $P = 50$  kPa, 総流量  $Q_{\text{total}} = 2$  SLM, 酸素ガス流量  $Q_{\text{O}_2} = 1.7$  SLM, 窒素ガス流量  $Q_{\text{N}_2} = 0.2$  SLM, 窒素バブリングガス流量  $Q_{\text{N}_2\text{b}} = 0.1$  SLM, 電気炉温度  $T_s = 1373$  K, 反応時間  $15 \leq \Delta t_R [\text{min}] \leq 30$  の条件で実施した。Fig. 3-4 に、再現性確認実験で得られた結果を示す。Fig. 3-4 より、成膜開始位置, 最大成膜速度をとる位置, 成膜速度が増減する際の勾配の全てが一致しておらず、成膜実験に関しても、実際は再現性が確認できない状態であることが明らかとなった。このことから、前節 3-2-1 で行った改良とともに、反応器手前側での膜および粒子生成抑制のための対策が必要であると考えられ、実験装置の改良を行った。

はじめに、実験装置の改良について説明する。

改良前の実験装置とその対策)

- 1) ガス供給部から反応器手前側までリボンヒーターを巻き、断熱材で覆った状態で経路を 333 K に加熱していた。リボンヒーターにより加熱を行っていた部分では、Fig. 3-3 と同様の薄膜および粒子の生成が確認され、333 K でも経路中で反応が進行してしまう事が明らかとなった。

対策) リボンヒーターおよび断熱材を反応器直前のみに設置することとし、加熱温度は室温近傍の 303 K に変更した。これによって、経路中での粒子生成を無くすことができた。

- 2) HMDSO 蒸気が酸素および窒素ガスと合流し、リボンヒーターにより 333 K に加熱されながら 2~3 m 流れるような構造となっていた。

対策) Fig. 3-2 に示すように、HMDSO 蒸気と酸素および窒素ガスが反応器の直前で合流する構造に変更した。これにより、原料が反応して成膜が反応器手前側で開始してしまうことを防止することができた。

実験方法については前章の 2-2-3 節で述べた手順と同様にして行うが、実験条件については大きく変更する必要があったため、変更前の課題とその対策について説明する。

実験条件変更前の課題とその対策)

- 1) 流量が大きく、アスピレーターによる減圧状態を安定して保つことができなかった。  
対策) アスピレーターを用いた減圧条件下で成膜実験を行うにはガス流量を小さくする必要があったため、総流量を 2 SLM から 0.3 SLM に変更した。
- 2) HMDSO の供給量が安定し、過剰に供給されないような装置に変更されたこと、ガス流量が小さくなったことから、反応時間  $15 \leq \Delta t_R [\text{min}] \leq 30$  では測定可能な成膜量を得ることができなかった。  
対策)  $100 \leq \Delta t_R [\text{min}]$  となるように反応時間を変更した。

このように改良を行った装置を用いて再び成膜実験を行い、再現性の確認を行った。実験は、操作圧力  $P = 25 \text{ kPa}$ 、総流量  $Q_{\text{total}} = 0.3 \text{ SLM}$ 、酸素ガス流量  $Q_{\text{O}_2} = 0.086 \text{ SLM}$ 、窒素ガス流量  $Q_{\text{N}_2} = 0.204 \text{ SLM}$ 、窒素バブリングガス流量  $Q_{\text{N}_2\text{b}} = 0.01 \text{ SLM}$ 、HMDSO を貯蔵しているタンク温度  $T_{\text{HMDSO}} = 283 \text{ K}$ 、反応時間  $\Delta t_R = 150 \text{ min}$  といった条件で行うこととした。



Fig. 3-3 State of the path on the front side of the reactor

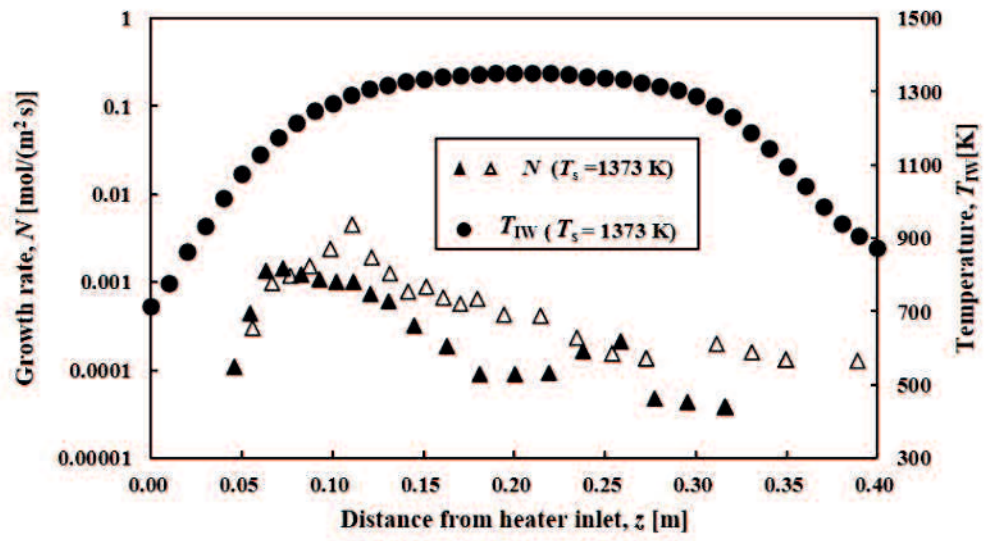


Fig. 3-4 Confirmation result of reproducibility of growth rate distribution



### 3-3 結果と考察

#### 3-3-1 HMDSO の供給量測定実験結果

Fig. 3-5 には、操作圧力  $P=25$  kPa, 窒素バブリングガス流量  $Q_{N_2b} = 0.01$  SLM, 窒素ガス流量  $Q_{N_2} = 0.29$  SLM, HMDSO を貯蔵しているタンク温度  $T_{HMDSO} = 283$  K, 捕集時間  $t_s = 10$  min で行った, 改良後の装置における捕集実験の再現性確認実験で得られた結果を, Fig. 3-1 で示した改良前の装置における捕集実験結果と比較して示す. Fig. 3-5 より, 改良前の装置では捕集量が大きく変動し, 差が一番大きいときには  $0.225$  [g] ほどあり再現性が確認できていなかったが, 改良後には実験条件に違いはあるものの, 捕集量の差が一番大きなものを比較しても  $0.028$  [g] となり, 再現性を確認することができた.

このようにして得られた  $25$  kPa での原料供給量は,  $\dot{g}_{HMDSO} = 0.0156$  [g/min] である.

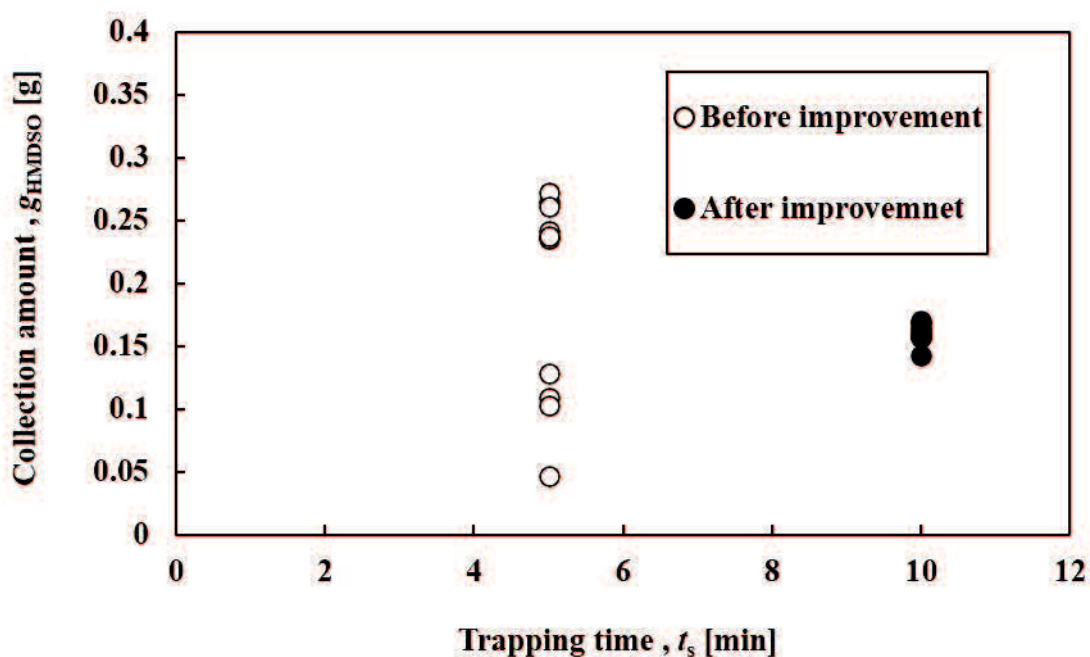


Fig. 3-5 Confirmation result of reproducibility of collection amount of HMDSO before and after improvement of equipment

### 3-3-2 成膜実験結果

Fig. 3-6 には、操作圧力  $P = 25$  kPa, 総流量  $Q_{\text{total}} = 0.3$  SLM, 酸素ガス流量  $Q_{\text{O}_2} = 0.086$  SLM, 窒素ガス流量  $Q_{\text{N}_2} = 0.204$  SLM, 窒素バブリングガス流量  $Q_{\text{N}_2\text{b}} = 0.01$  SLM, 電気炉設定温度  $T_s = 1373$  K, 反応時間  $\Delta t_R = 150$  min で行った, 改良後の装置における成膜実験の再現性確認実験で得られた結果を示す. Fig. 3-6 より, 前項 3-3-1 で行った実験から装置や実験条件変更はあるものの, 成膜速度分布において, 成膜開始位置, 最大成膜速度を取る位置, 成膜速度が増減する際の勾配の全てがほとんど一致していることがわかる. よってこのことから, 実験装置の改良により成膜実験でも再現性が確認できるようになり, 今後は改良した実験装置および実験方法, 実験条件で課題の検討を行っていくべきであることが明らかとなった.

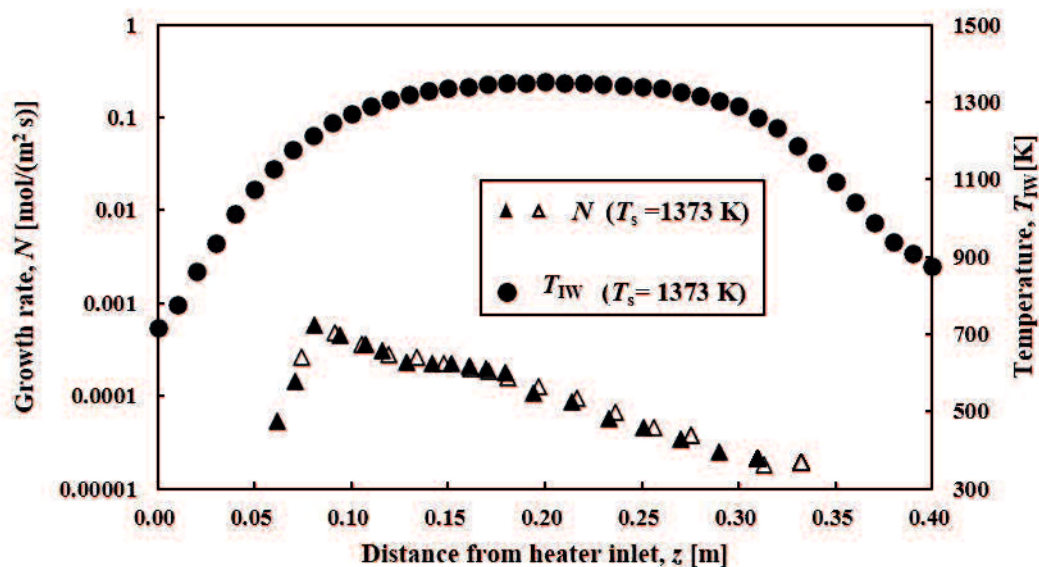


Fig. 3-6 Confirmation result of reproducibility of growth rate after improvement of equipment

### 3-4 結言

本章では、これまでの実験結果の健全性を確認するため、捕集実験と成膜実験の再現性確認実験を行った。再現性確認実験の結果から、両実験ともに再現性の確認ができず、実験系の見直しが必要であることが明らかとなった。よって、粒子生成を抑制する目的で実験装置を減圧条件に対応させる必要もあったため、これらの課題に対応させるべく実験装置の改良を行った。

実験装置は、減圧条件に対応させる改良の他に、

- ① HMDSO 供給量の安定を目的とした温度管理
- ② HMDSO 供給量の安定を目的とした圧力管理
- ③ 反応器以外での粉体および成膜の抑制

に着目した実験装置の改良を行った。さらに、実験装置に対応した実験条件の選定および実験方法の改善についても行った。このような検討の結果、捕集実験と成膜実験の両方の再現性を確認することができたため、今後の実験は本章で改良を行った実験装置、実験方法で行っていくべきであることが明らかとなった。

## 第 4 章 25 kPa における薄膜生成

### 4-1 概要

2 章で行った大気圧近傍の圧力条件（50 kPa）下での薄膜生成において、粒子生成の影響を考慮することが困難なことにより数値解析結果が実験結果を再現することができなかった。本章では、粒子生成を抑制した条件での薄膜生成を行う。

粉体生成については、反応器の全圧が低くなるほど粒子生成が抑制されることが報告されている<sup>14)</sup>。第 3 章で説明した、実験装置を用いて 25 kPa の条件で SiO<sub>2</sub> 膜を生成し、実験系により算出した物質移動パラメータおよび数値解析を用いて温度と酸素モル分率の影響について検討を行う。また、数値解析結果を実験結果と比較し、算出した物質移動パラメータの妥当性についても検討を行う。さらに、基板に生成した薄膜の SEM 観察も行うことで、表面形状の調査を行う。

## 4-2 実験装置および実験方法

### 4-2-1 HMDSO の供給量測定実験

本章では、3-3-1 節で行った再現性確認実験と同様の装置を用いており、実験条件も変わらないことから、再現性確認実験で得られた操作圧力  $P = 25 \text{ kPa}$  での HMDSO 供給量である  $\dot{g}_{\text{HMDSO}} = 0.0156 \text{ [g/min]}$  を用いて考察を行うこととした。

### 4-2-2 成膜実験

本章では、成膜実験も 3-3-2 節で行った再現性確認実験と同様の装置を用いて実験を行った。また、実験方法についても 2-2-3 および 3-3-2 節と同様である。実験条件については、操作圧力  $P = 25 \text{ kPa}$ 、HMDSO を貯蔵しているタンク温度  $T_{\text{HMDSO}} = 283 \text{ K}$ 、反応時間  $\Delta t_R = 100 \text{ min}$ 、総流量  $Q_{\text{total}} = 0.3 \text{ SLM}$ 、窒素バブリングガス流量  $Q_{\text{N}_2\text{b}} = 0.01 \text{ SLM}$ 、酸素ガス流量  $Q_{\text{O}_2} = 0.027, 0.05, 0.086 \text{ SLM}$ 、窒素ガス流量  $Q_{\text{N}_2} = 0.204, 0.24, 0.263 \text{ SLM}$ 、 $T_s = 1273, 1323, 1373, 1423, 1473 \text{ K}$  の条件で行った。ここで、反応器入口での酸素モル分率は  $x_{\text{O}_2, \text{init}}$  で表し、各ガス流量  $Q_{\text{O}_2} = 0.027 \text{ SLM}$ 、 $Q_{\text{N}_2} = 0.263 \text{ SLM}$ 、 $Q_{\text{N}_2\text{b}} = 0.01 \text{ SLM}$ 、のとき  $x_{\text{O}_2, \text{init}} = 0.089$ 、各ガス流量  $Q_{\text{O}_2} = 0.05 \text{ SLM}$ 、 $Q_{\text{N}_2} = 0.24 \text{ SLM}$ 、 $Q_{\text{N}_2\text{b}} = 0.01 \text{ SLM}$ 、のとき  $x_{\text{O}_2, \text{init}} = 0.165$ 、各ガス流量  $Q_{\text{O}_2} = 0.086 \text{ SLM}$ 、 $Q_{\text{N}_2} = 0.204 \text{ SLM}$ 、 $Q_{\text{N}_2\text{b}} = 0.01 \text{ SLM}$ 、のとき  $x_{\text{O}_2, \text{init}} = 0.285$  である。反応器入口での酸素モル分率および設定温度を変更した各実験条件については、今後の考察の際に用いる際に (i) ~ (vii) で表現する。よって、実験条件と番号の対応表を Table 4-1 に示す。

また、本章では基板である石英短管を 36 個設置しており、ここに堆積した  $\text{SiO}_2$  の総質量についても調査を行った。堆積した  $\text{SiO}_2$  の総質量  $\Delta M$  は、以下の式で算出する。

$$\Delta M = \sum_{i=1}^{36} g_{i, \text{SiO}_2} \quad (4.1)$$

ここで、 $g_{i, \text{SiO}_2}$  は、 $i$  番目の石英管の、成膜実験前後の質量差である。

さらに、成膜速度分布の最大値を取る石英短管の表面形状を SEM（走査型電子顕微鏡）で観察した。

Table 4-1 Experimental conditions

	Initial oxygen mole fraction	$x_{O_2,init}$	Setting temperature	$T_s$
(i)	0.089		1273	
(ii)	0.165		1273	
(iii)	0.285		1273	
(iv)	0.285		1323	
(v)	0.285		1373	
(vi)	0.285		1423	
(vii)	0.285		1473	

### 4-3 数値解析

成膜実験から得られる反応速度パラメータを用いて、 $\text{O}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$  -  $\text{O}_2$  -  $\text{N}_2$ 系の水平管型反応器における2次元数値解析を行うことで、流れ方向に対する成膜速度分布を求めた。数値解析に用いる基礎方程式は2章2-3節で示したのと同じものを用いる。また、用いる2次元管型反応器モデルも同じものであるが、今回用いた境界条件については成膜速度について変更があるため Fig. 4-1 に示す。変更前の式は Eq. 4.2 であり、今回の検討にあたり  $\text{SiO}_2$  膜生成時の化学反応を HMDSO 濃度と酸素濃度の一次反応と仮定したため、Eq. 4.3 に示すように変更した。

$$\overline{\rho D} \frac{\partial y_{\text{HMDSO}}}{\partial r} = k_s' (\rho y_{\text{HMDSO}}) \left( \rho \frac{y_{\text{O}_2}}{M_{\text{O}_2}} \right)^{0.55} \quad (4.2)$$

$$\overline{\rho D} \frac{\partial y_{\text{HMDSO}}}{\partial r} = k_s (\rho y_{\text{HMDSO}}) \left( \rho \frac{y_{\text{O}_2}}{M_{\text{O}_2}} \right) \quad (4.3)$$

速度と圧力については SIMPLE アルゴリズムにより解かれ、基礎方程式と境界条件は、コントロールボリューム法により離散化され、THOMAS 法によって解かれた。さらに、半径方向および流れ方向のメッシュ数については、2章2-3節と同様に  $(M_r, M_z) = (100, 12000)$  のメッシュを用いて数値解析を行うこととした。

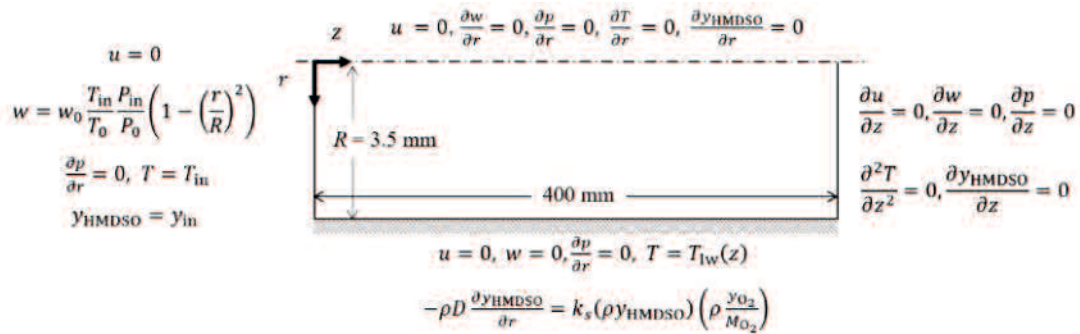


Fig. 4-1 Calculation domain of two-dimensional tube reactor and boundary conditions

## 4-4 結果と考察

### 4-4-1 成膜実験結果

Fig. 4-2 に、成膜実験で得られた成膜速度分布を示す。グラフの左縦軸には成膜速度  $N$  [mol/(m<sup>2</sup> s)]，右縦軸には測定した炉内壁面温度  $T_{\text{w}}$  [K]，横軸には電気炉入口からの距離  $z$  [m]をとっている。ここで、Fig. 4-2 (a)は設定温度 $T_s=1273$  K の条件において反応器入口での酸素モル分率 $x_{\text{O}_2,\text{init}}$ を変更したもの、(b)は反応器入口での酸素モル分率 $x_{\text{O}_2,\text{init}}=0.285$ において設定温度 $T_s$ を変更したものを示している。

Fig. 4-2 (a)では、いずれの条件においても $z = 0.08$  m 前後の位置から成膜が開始された。その後、 $0.08 \text{ m} < z < 0.11 \text{ m}$  の位置では壁面温度の上昇とともに、成膜速度も上昇した。 $z = 0.12 \text{ m}$  以降の位置では、成膜速度は電気炉入口からの距離とともに指数関数的に減少した。これらのように、成膜速度分布の傾向のみに着目すると、反応器入口での酸素モル分率を変化させてもほとんど同じであるが、 $x_{\text{O}_2,\text{init}} = 0.089$  の条件では $x_{\text{O}_2,\text{init}} = 0.165$ ， $x_{\text{O}_2,\text{init}} = 0.285$  の条件よりも成膜速度の最大値が低いことがわかる。

Fig. 4-2 (b)では、電気炉設定温度  $T_s$  の上昇に伴い成膜速度が最大値を取る位置が上流側にシフトしており、これは壁面温度の上昇によって表面反応が促進されたからであると考えられる。一方、成膜速度の最大値以降の区間では、 $T_s \leq 1373$  K の条件では成膜速度が炉入口からの距離に伴い指数関数的に減少し、 $T_s \geq 1423$  K の条件では成膜速度が $z > 0.15$  m の区間で炉入口からの距離に伴い急激に減少していることがわかる。

ここで、各条件において基板である石英短管に生成された総成膜量について Table 4-2 に示す。この表より、 $x_{\text{O}_2,\text{init}} = 0.089$  の条件では、同じ $T_s = 1273$  K の温度条件で、酸素濃度が異なる条件の結果よりも総成膜量が約 0.7 倍となっており、酸素濃度が小さい場合、総成膜量も小さくなることがわかる。

さらに、成膜速度が最大値を取る位置で生成された膜の様子を、全ての条件分まとめたものを Fig. 4-3 に示す。この図の(i)  $x_{\text{O}_2,\text{init}} = 0.089$ ， $T_s = 1273$  K，(ii)  $x_{\text{O}_2,\text{init}} = 0.165$ ， $T_s = 1273$  K，(iii)  $x_{\text{O}_2,\text{init}} = 0.285$ ， $T_s = 1273$  K では、反応器入口での酸素モル分率が増加するにつれて茶色がかった膜が半透明の白色に変化していることがわかる。この結果と Table 4-2 より、反応器入口での酸素モル分率が大きいほど、総成膜量だけでなく、膜の種類も変化する可能性があることが考えられる。さらに、生成した膜の色がほぼ透明になるため、 $x_{\text{O}_2,\text{init}} = 0.285$  は SiO<sub>2</sub> の単結晶が生成できる条件であると仮定した。一方、電気炉設定温度 $T_s$  を変更した(iii)  $x_{\text{O}_2,\text{init}} = 0.285$ ， $T_s = 1273$  K，(iv)  $x_{\text{O}_2,\text{init}} = 0.285$ ， $T_s = 1323$  K，(v)  $x_{\text{O}_2,\text{init}} = 0.285$ ， $T_s = 1373$  K，(vi)  $x_{\text{O}_2,\text{init}} = 0.285$ ， $T_s = 1423$  K，(vii)  $x_{\text{O}_2,\text{init}} = 0.285$ ， $T_s = 1473$  K では、 $T_s$  が上昇すると膜の色が半透明の白から半透明の茶色に変化し、 $T_s \leq 1373$  K で完全な透明になることが明らかとなった。しかし、 $T_s \geq 1423$  K で再び半透明な白に変化することも明らかとなった。

これらのことから、電気炉設定温度 $T_s$  を変更することにより生じる膜の種類の違いが、成膜速度の最大値以降の区間で生じた傾向の違いの原因である可能性が考えられた。



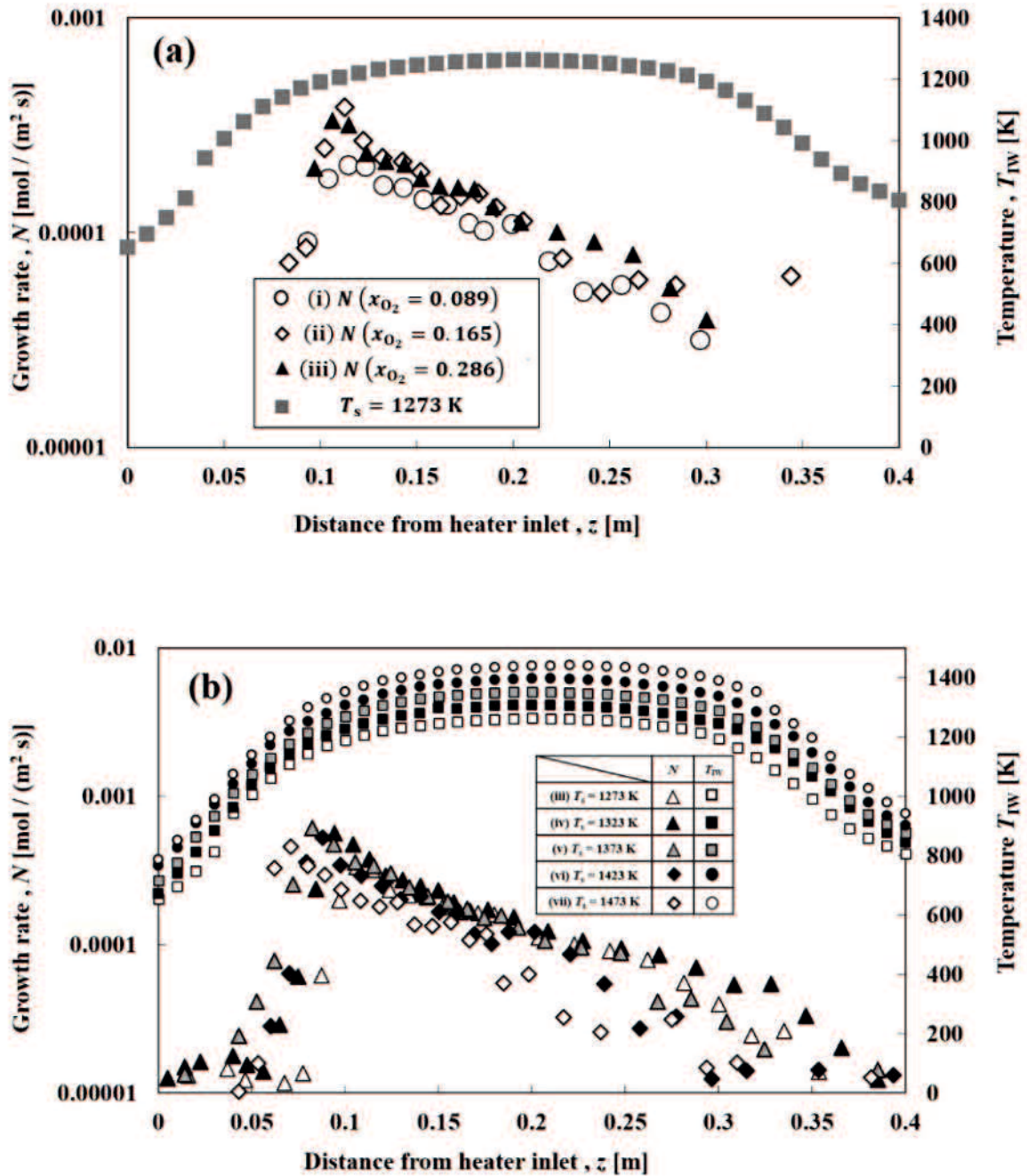


Fig. 4-2 Growth rate and wall temperature distributions along the flow axis of the horizontal tube reactor.

- (a) Dependence of O<sub>2</sub> molar fraction  
 (b) Dependence of temperature

Table 4-2 Dependence of total mass of deposited SiO<sub>2</sub> on the substrate in the experimental condition

Experimental condition	Total mass of deposited SiO <sub>2</sub> , $\Delta M$ [kg]
(i) $x_{O_2,init} = 0.089$ , $T_s = 1273$ K	0.00019
(ii) $x_{O_2,init} = 0.165$ , $T_s = 1273$ K	0.00027
(iii) $x_{O_2,init} = 0.285$ , $T_s = 1273$ K	0.00026
(iv) $x_{O_2,init} = 0.285$ , $T_s = 1323$ K	0.00038
(v) $x_{O_2,init} = 0.285$ , $T_s = 1373$ K	0.00037
(vi) $x_{O_2,init} = 0.285$ , $T_s = 1423$ K	0.00027
(vii) $x_{O_2,init} = 0.285$ , $T_s = 1473$ K	0.00025

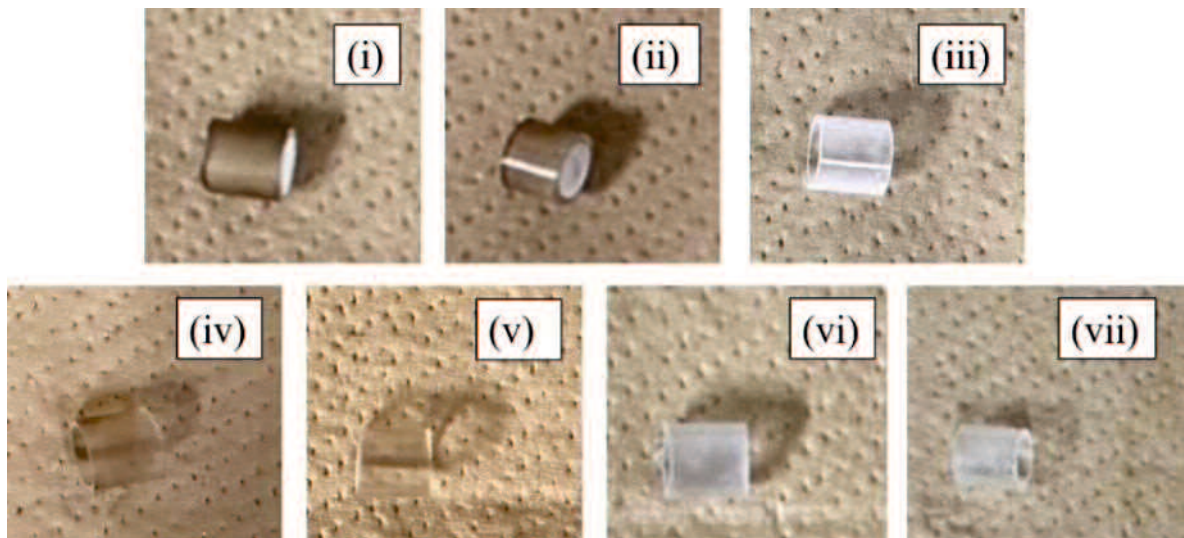


Fig. 4-3 Photographs of the formed thin film on the substrate under each conditions.

#### 4-4-2 成膜過程における物質移動モデル

HMDSO が  $\text{SiO}_2$  になるまでの過程を検討するにあたっては、2 章 2-4-4 節にて秋山らのモデルを修正することで提案したモデルに従い考察を行う。このモデルでは成膜過程が以下の 2 つの過程で構成されると仮定する。以下に示すように、実験結果から、成膜速度分布は大きく二つの領域に分けられ、それぞれ、成膜過程が表面反応律速となる領域と成膜過程が拡散律速となる領域に分割する。

- 1) 原料が基板表面へと拡散される。  
成膜速度の最大値よりも上流側の領域が該当する。(表面反応律速領域)
- 2) 原料が表面反応を経て膜になる。  
成膜速度の最大値よりも下流側の領域が該当する。(拡散律速領域)

今回の実験で得られた成膜速度分布をモデルに適用し考察を行っていく。まずはじめに、表面反応律速領域では、羽鳥ら<sup>26)</sup>によって報告されている微分反応器モデルを用いた物質収支式から、各成分の質量流量を導き、各石英短管での HMDSO モル分率を算出した。この手順は、2 章 2-4-4 節で説明した流れと同じものである。ただし、今回考察を行う際には  $\text{SiO}_2$  膜生成時の化学反応を HMDSO 濃度と酸素濃度の一次反応と仮定し、成膜速度  $N_{\text{SiO}_2}$  [mol/m<sup>2</sup>/s] が次式で表されるものとする。

$$\begin{aligned} N_{\text{SiO}_2} = \frac{G_{\text{SiO}_2} \Big|_{i+\frac{1}{2}}}{M_{\text{SiO}_2}} &= k_s \Big|_{i+\frac{1}{2}} C_{\text{HMDSO}} \Big|_{i+\frac{1}{2}} C_{\text{O}_2} \Big|_{i+\frac{1}{2}} \\ &= k_s \Big|_{i+\frac{1}{2}} \frac{C_{\text{HMDSO}} \Big|_i + C_{\text{HMDSO}} \Big|_{i+1}}{2} \frac{C_{\text{O}_2} \Big|_i + C_{\text{O}_2} \Big|_{i+1}}{2} \end{aligned} \quad (4.4)$$

ここで、 $G_{\text{SiO}_2}$  [kg/m<sup>2</sup>/s]、 $C_{\text{HMDSO}}$  [mol/m<sup>3</sup>] と  $C_{\text{O}_2}$  [mol/m<sup>3</sup>] は、それぞれ成膜速度、HMDSO と酸素のモル濃度を示している。

したがって、表面反応速度定数  $k_s$  [m<sup>4</sup>/s/mol] は以下のように求められる。

$$k_s \Big|_{i+\frac{1}{2}} = \frac{G_{\text{SiO}_2} \Big|_{i+\frac{1}{2}}}{M_{\text{SiO}_2} C_{\text{HMDSO}} \Big|_{i+\frac{1}{2}} C_{\text{O}_2} \Big|_{i+\frac{1}{2}}} \quad (4.5)$$

このようにして得られた表面反応速度定数  $k_s$  [m<sup>4</sup>/s/mol] を用いたアレニウスプロットを Fig. 4-4 に示す。Fig. 4-4 より表面反応速度定数は、反応器入口での酸素モル分率に関わらず、相関係数が 0.62 の単一の相関線で表すことができ、以下に示す表面反応速度定数が得

られた。

$$k_s = 8.5 \times 10^{12} \exp\left(\frac{-335000}{R_0 T_{IW}}\right) \quad (4.6)$$

ここで、 $T_{IW}$  [K]は壁面温度、 $R_0$  [J/mol/K]は一般ガス定数である。Eq. 4.4 より、表面反応速度定数の活性化エネルギー $\Delta E$ は 335 kJ/mol であることが明らかとなった。

また、電気炉設定温度 $T_s \geq 1373$  K においても、表面反応速度定数を算出した点での壁面温度は $1139 \text{ K} \leq T_{IW} \leq 1219 \text{ K}$  であったため、表面反応速度定数のアレニウスプロットには全ての実験条件での結果を用いることとした。

続いて、拡散律速領域では、CVD における拡散係数  $D$  [m<sup>2</sup>/s]は、秋山ら<sup>25)</sup>によって以下のように報告されている。

$$D = -\frac{d(\ln G_{\text{SiO}_2})}{dz} r^2 u \frac{1}{Sh} \quad (4.7)$$

ここで、 $\frac{d(\ln G_{\text{SiO}_2})}{dz}$ は、拡散律速領域における成膜速度分布を片対数軸によりプロットした際の傾きを示す。また、 $r$  [m]、 $u$  [m]、 $Sh$ はそれぞれ、石英短管の半径、拡散律速領域における平均ガス流速、シャーウッド数 (= 3.66) を示す。Fig. 4-5 に、拡散係数の壁面温度依存性、および壁面温度  $T_{IW} = 1260$  K における拡散係数の反応器入口での酸素モル分率依存性についてのグラフを示す。プロットは、Eq. 4.7 を用いて計算した拡散係数であり、実線および破線は温度のべき数を 1.75 とした場合の近似曲線を示している。温度のべき数については、Fuller ら<sup>27)</sup> によって多原子ガスにおいて成り立つと報告されているものである。

$T_{IW} = 1260$  K における  $x_{\text{O}_2, \text{init}} = 0.285$  の拡散係数は、 $x_{\text{O}_2, \text{init}} = 0.089$  および  $x_{\text{O}_2, \text{init}} = 0.165$  の拡散係数よりも小さくなる結果となった。また、Fig. 4-3 の(i)  $x_{\text{O}_2, \text{init}} = 0.089$ 、 $T_s = 1273$  K、(ii)  $x_{\text{O}_2, \text{init}} = 0.165$ 、 $T_s = 1273$  K より、 $x_{\text{O}_2, \text{init}} = 0.089$  および  $x_{\text{O}_2, \text{init}} = 0.165$  の条件では、生成膜の色が茶色がかっており、密着性の悪い膜が生成していることがわかる。これらのことから、拡散係数の温度依存性についての検討は  $x_{\text{O}_2, \text{init}} = 0.285$  の条件で行うこととした。

このようにして、拡散係数の温度依存性について検討を行った結果、 $1260 \text{ K} \leq T_{\text{av}} \leq 1323$  K での拡散係数の温度依存性が、 $T_{\text{av}} \geq 1373$  K における拡散係数の温度依存性と傾向が異なることが明らかとなった。Eq. 4.8 および Eq. 4.9 は、それぞれ  $1260 \text{ K} \leq T_{\text{av}} \leq 1323$  K と  $T_{\text{av}} \geq 1373$  K における拡散係数を示している。

$$D = 2.46 \times 10^{-10} T_{av}^{1.75} \quad (1260 \text{ K} \leq T_{av} \leq 1323 \text{ K}) \quad (4.8)$$

$$D = 3.61 \times 10^{-10} T_{av}^{1.75} \quad (T_{av} \geq 1373 \text{ K}) \quad (4.9)$$

Fig. 4-5 において、間隔の広い破線 (---) と、間隔の狭い破線 (- - -) はそれぞれ Eq. 4.8 と Eq. 4.9 を示しており、実線 (-) は本章における全ての温度条件で算出した拡散係数である以下の式 (Eq. 4.10) を示している。

$$D = 3.22 \times 10^{-10} T_{av}^{1.75} \quad (1260 \text{ K} \leq T_{av} \leq 1423 \text{ K}) \quad (4.10)$$

ここで、Eq. 4.8 の拡散係数が Eq. 4.9 の拡散係数よりも小さく算出された理由について検討する。  $T_{av} \leq 1323 \text{ K}$  では、Fig. 4-3 の(iii)  $x_{O_2,init} = 0.285$ ,  $T_s = 1273 \text{ K}$ , (iv)  $x_{O_2,init} = 0.285$ ,  $T_s = 1323 \text{ K}$  に示すように、生成膜の色は温度の上昇により白色から半透明に変化している。さらに、(v)  $x_{O_2,init} = 0.285$ ,  $T_s = 1373 \text{ K}$  で完全な透明になることから、生成される物質が(iv)  $x_{O_2,init} = 0.285$ ,  $T_s = 1323 \text{ K}$  と(v)  $x_{O_2,init} = 0.285$ ,  $T_s = 1373 \text{ K}$  の間の温度条件で変化する可能性がある。具体的には、  $1260 \text{ K} \leq T_{av} \leq 1323 \text{ K}$  の条件では  $\text{SiO}_2$  よりも分子量の大きな中間体が生成し堆積され、  $T_{av} \geq 1373 \text{ K}$  の条件では熱分解が十分に進んだ  $\text{SiO}_2$  が生成し堆積されるのではないかと考えられた。

ここで、低圧から常圧下において、成分 A, B からなる 2 成分混合拡散理論は Chapman-Enskog 理論によりすでに確立されており、拡散係数は以下の式で表される<sup>28)</sup>。

$$D_{AB} = 0.00018583 \frac{\sqrt{\left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}\right)}}{P \sigma_{AB}^2 \Omega_{AB}} \quad (4.11)$$

式中の  $P$ [atm],  $\sigma_{AB}$ [Å],  $\Omega_{AB}$ ,  $M_A$ [kg/mol],  $M_B$ [kg/mol] は、操作圧力、衝突半径、衝突積分、各成分の分子量を示している。本章では、成分 A が窒素と未反応の酸素から構成されるキャリアガス、成分 B が  $\text{SiO}_2$  または CVD 反応中に生成される中間体であるとする。このような場合、  $1260 \text{ K} \leq T_{av} \leq 1323 \text{ K}$  の条件で  $\text{SiO}_2$  よりも分子量の大きな中間体が生成および堆積すると、キャリアガスと  $\text{SiO}_2$  で得られる拡散係数よりも拡散係数が小さく見積もられることが分かる。

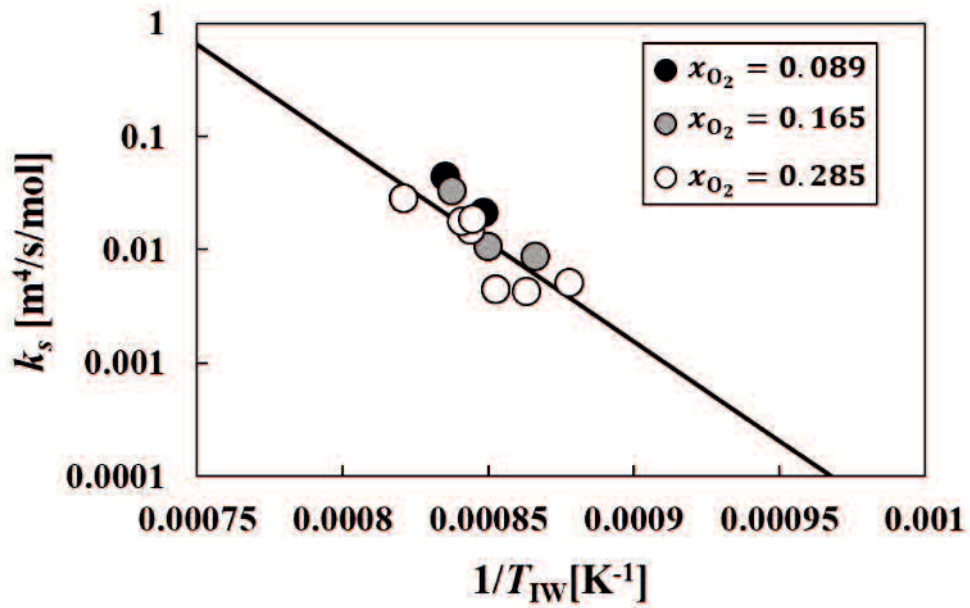


Fig. 4-4 Arrhenius plot of the surface reaction rate constant.

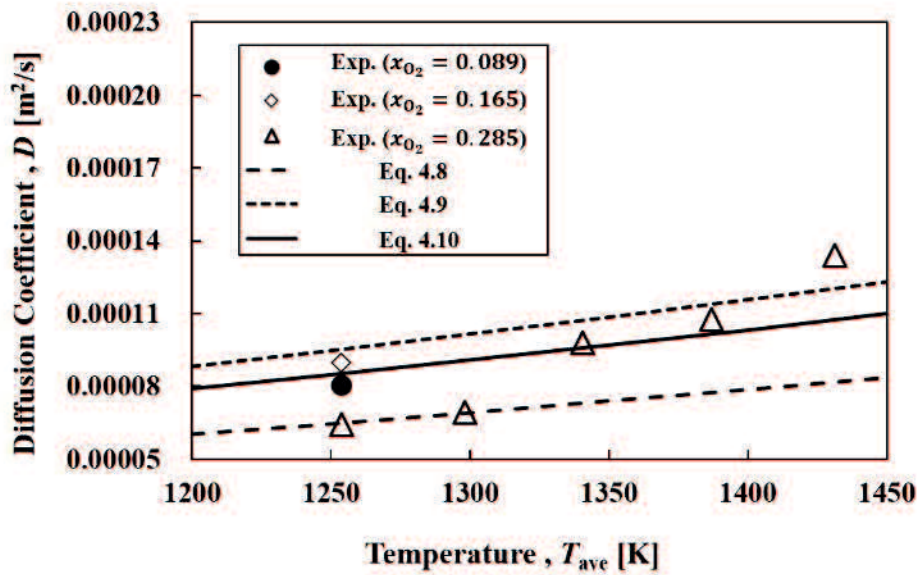


Fig. 4-5 Diffusion coefficient Temperature and O<sub>2</sub> molar fraction dependence.

### 4-4-3 成膜速度分布の数値解析結果と実験結果の比較

Fig. 4-6 に、反応器内軸方向に沿った成膜速度分布を示す。グラフの縦軸は成膜速度  $N_{\text{SiO}_2}$  [mol/m<sup>2</sup>/s]、横軸は反応器入口からの距離  $z$ [m]を示している。また、プロットが実験により得られた成膜速度分布、ラインが数値解析により得られた成膜速度分布を示している。さらに、ラインの中でも実線は Eq. 4.10、破線は Eq. 4.8 または 4.9 を用いて算出された結果を示している。

Fig. 4-6 より、表面反応律速領域においては全ての条件で数値解析によって成膜速度の実験結果を概ね再現することができた。一方、拡散律速領域においては、数値解析結果と実験結果が一致しない区間が生じる結果となった。Fig. 4-6 の(a)  $T_s = 1273 \text{ K}$  では、 $0.1 \leq z[\text{m}] \leq 0.3$  の区間において、Eq. 4.8 と Eq. 4.10 を用いた解析結果が実験結果と一致しなかった。しかし、より実験結果を再現できていることから、(a)  $T_s = 1273 \text{ K}$  の条件では Eq. 4-6 を用いるべきであると考えられた。また、(b)  $T_s = 1323 \text{ K}$ 、(c)  $T_s = 1373 \text{ K}$  では、Eq. 4.8、Eq. 4.9、Eq. 4.10 のいずれの拡散係数を用いた場合でも、成膜速度の最大値付近の領域を除き、解析結果が実験結果を再現することができた。(d)  $T_s = 1423 \text{ K}$ 、(e)  $T_s = 1473 \text{ K}$  では、 $0.09 \leq z[\text{m}] \leq 0.3$  の区間において、Eq. 4.9 および Eq. 4.10 を用いた解析結果はともに実験結果の成膜速度よりも高く見積もられる結果となった。

つまり、本章の実験においては、数値解析に用いる拡散係数について、複数の式を用いる必要があるが、それでもなお部分的に成膜速度分布を再現できない区間が存在することが明らかとなった。

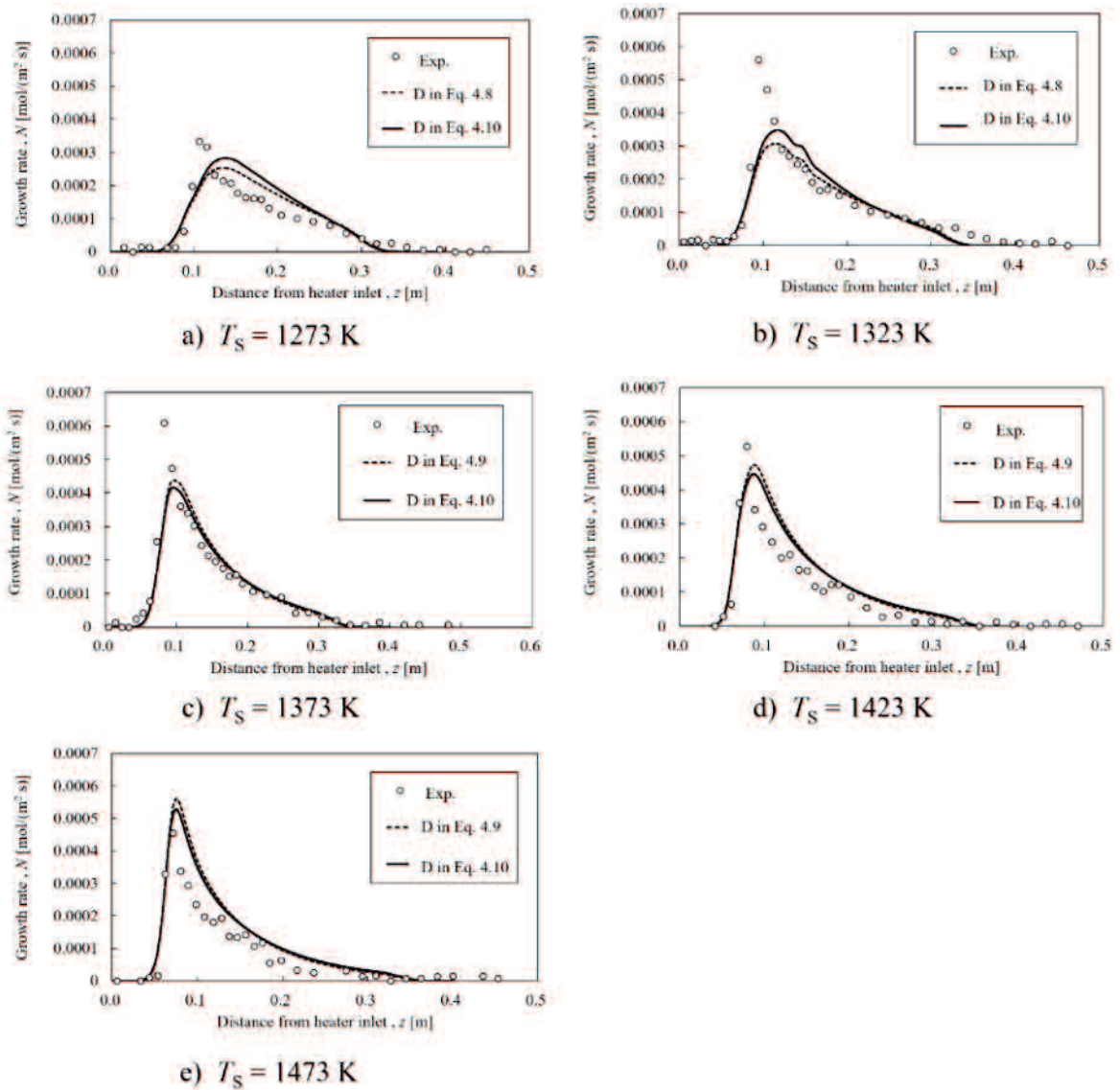


Fig. 4-6 Calculation results of growth rate distribution along the flow axis for the SiO<sub>2</sub> film coating with experimental ones.



#### 4-4-4 SEMによる観察

前節 4-4-3 で、 $T_s = 1273$  K および  $T_s \geq 1423$  K の条件において数値解析により成膜速度分布を再現できなかった原因を検討するため、SEM（走査型電子顕微鏡）を用いた生成膜の表面形状の観察を行った。Fig. 4-7 に、成膜前の石英短管と、電気炉設定温度  $T_s$  を変更したいくつかの条件で石英短管に生成した膜を観察した SEM 画像を示す。

Fig. 4-7 より、(iii)  $T_s = 1273$  K では小さな粒子がいくつか基板に堆積していることが明らかとなった。(iv)  $T_s = 1323$  K および (vi)  $T_s = 1423$  K では、基板に滑らかな粒子膜が生成されていることが明らかとなった。一方で、(vii)  $T_s = 1473$  K では、生成した物質には滑らかな粒子膜だけでなく、直径約  $40 \mu\text{m}$  の粒子も存在しており、非常に複雑な表面形状であることも明らかとなった。これらの SEM 画像と Fig. 4-3 に示した生成膜の写真と比較し考察を行うと、生成膜の色が白くなるほど、粒子膜ではなく粒子が生成されやすくなる傾向が確認できる。このことから、 $T_s = 1273$  K および  $T_s \geq 1423$  K の条件では、粒子生成が律速段階となり物質移動を制御してしまうため、数値解析により成膜速度分布を再現することができなかったのではないかと考えられる。

したがって、本章で導かれた表面反応速度定数は、粒子生成の影響を受けない見かけの表面反応速度定数であることが明らかとなった。さらに、拡散係数は、粒子生成の影響を受ける見かけの拡散係数であることも明らかとなった。

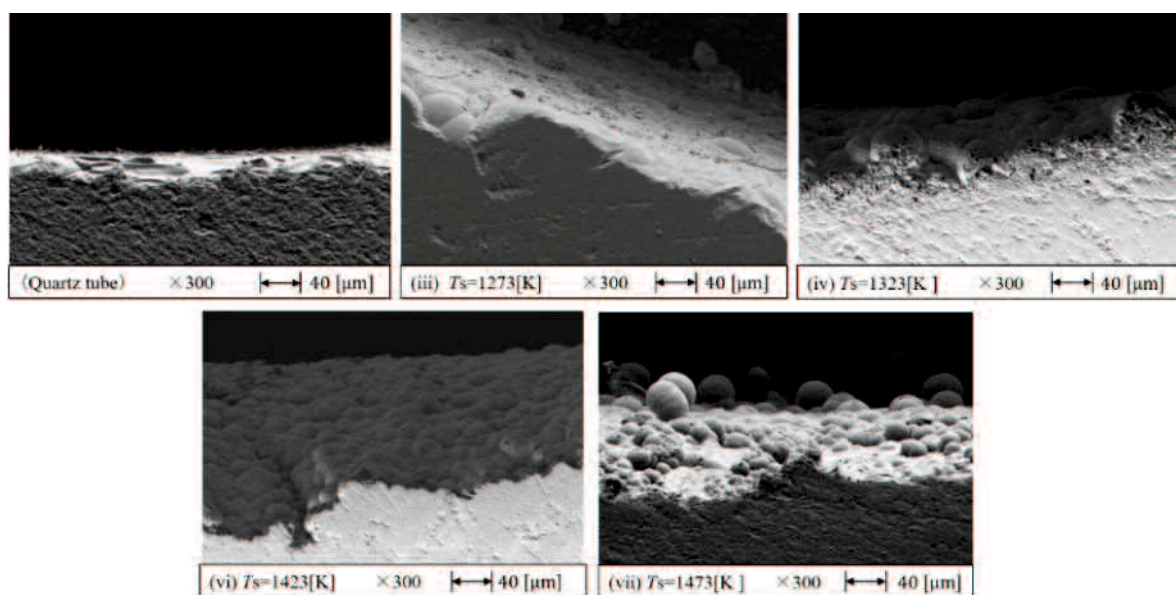


Fig. 4-7 SEM images of the quartz tubes after CVD at various setting wall temperatures.

#### 4-5 結言と本章の課題

本章では、水平管型熱 CVD 装置を用いて 25 kPa での SiO<sub>2</sub> 薄膜の生成を行い、成膜速度について実験系および数値解析の 2 つの観点から検討を行う事で以下の結論が得られた。

- 1) 微分反応器モデルを用いることで、反応器入口の酸素モル分率が異なる場合でも、粒子生成の影響を受けない見かけの表面反応速度を一本の相関線で表すことができ、見かけの表面反応速度定数の活性化エネルギーは 335kJ/mol であった。
- 2) CVD 実験による成膜速度は、表面反応律速領域において、全ての温度条件下で数値解析により再現された。一方で、CVD 実験による成膜速度は、拡散律速領域において、一部の温度条件および反応器内の区間では数値解析により再現することができなかった。
- 3) SEM 観察で得られた画像より、本章で行った CVD の物質移動には、表面反応だけでなく粒子生成が含まれている可能性が示唆された。さらに、粒子生成の影響により、拡散係数が見かけの係数になる可能性についても示唆された。

このような結論が得られ、2 章の検討時よりも粉体の抑制ができたものの、算出した各物質移動パラメータが粒子生成の影響を受ける場合や、物質移動が粉体の生成に律速している場合があると考えられ、粒子生成による影響について詳細に検討する必要があると考えられた。よって、正確に成膜速度分布を再現するため、メンブレンフィルターを用いて粒子生成速度の推定を行い、表面反応だけでなく粒子生成を考慮した数値解析を行う必要がある。

## 第 5 章 粒子生成速度を考慮した物質移動モデルの提案

### 5-1 概要

本章では、4 章で行った 25 kPa での薄膜生成において、粒子生成が完全には抑制できず、粒子膜が生成することで各物質移動パラメータの算出に影響を受けることが考えられたため、粒子生成の影響を考慮した物質移動モデルの構築を行う。

具体的には、反応器内で生成してはいるものの基板に付着せず反応器外へと排出された粒子を捕集し、その質量から粒子生成速度の推定を行う。さらに、物質移動過程について、粒子生成を含んだ適切なモデルへと変更し、粒子捕集実験によって得られた粒子生成速度を用いて従来の物質移動パラメータの算出方法の修正を行う。

## 5-2 実験装置および実験方法

本章では、反応器内で生成してはいるものの基板に付着せず反応器外へと排出された粒子を捕集し質量の測定を行う必要があったため、3章で示した Fig. 3-2 の状態から、実験装置の一部を変更する必要があった。今回変更した装置の概略図を Fig. 5-1 に示す。Fig. 5-1 に示すように、粒子を捕集するためのガスラインホルダーを反応器直後に設置し、ガスラインホルダーにメンブレンフィルターを挟み込み、反応器から排出された粒子を捕集できる構造に変更した。

実験装置の他の部分の構造については3章で示した捕集実験および成膜実験時の構造と同じである。捕集実験については、これらに加えて実験条件も変わらないことから、捕集実験で得られた操作圧力  $P = 25 \text{ kPa}$  での HMDSO 供給量である  $\dot{g}_{\text{HMDSO}} = 0.0156 \text{ [g/min]}$  を用いて考察を行うこととした。

成膜実験については、実験装置および実験方法はこれまでと同様であるが、実験条件については、操作圧力  $P = 25 \text{ kPa}$ 、HMDSO を貯蔵しているタンク温度  $T_{\text{HMDSO}} = 283 \text{ K}$ 、反応時間  $\Delta t_R = 100, 150, 180 \text{ min}$ 、総流量  $Q_{\text{total}} = 0.3 \text{ SLM}$ 、窒素バブリングガス流量  $Q_{\text{N}_2\text{b}} = 0.01 \text{ SLM}$ 、酸素ガス流量  $Q_{\text{O}_2} = 0.086 \text{ SLM}$ 、窒素ガス流量  $Q_{\text{N}_2} = 0.204, \text{ SLM}$ 、 $T_s = 1273, 1323, 1373, 1423, 1473 \text{ K}$  の条件で行うこととした。

粒子捕集実験については、成膜実験の前にメンブレンフィルターおよびフィルターを保持する SUS 製のメッシュの質量を測定し、成膜実験をこれまでと同様に実施し、成膜実験の反応時間  $\Delta t_R \text{ [min]}$  と同じ時間、反応器から排出されるガスを通させた。実験終了後、再度メンブレンフィルターと SUS 製のメッシュの質量を測定し、その差分をとることで、成膜実験で生成された粒子の生成量を算出した。

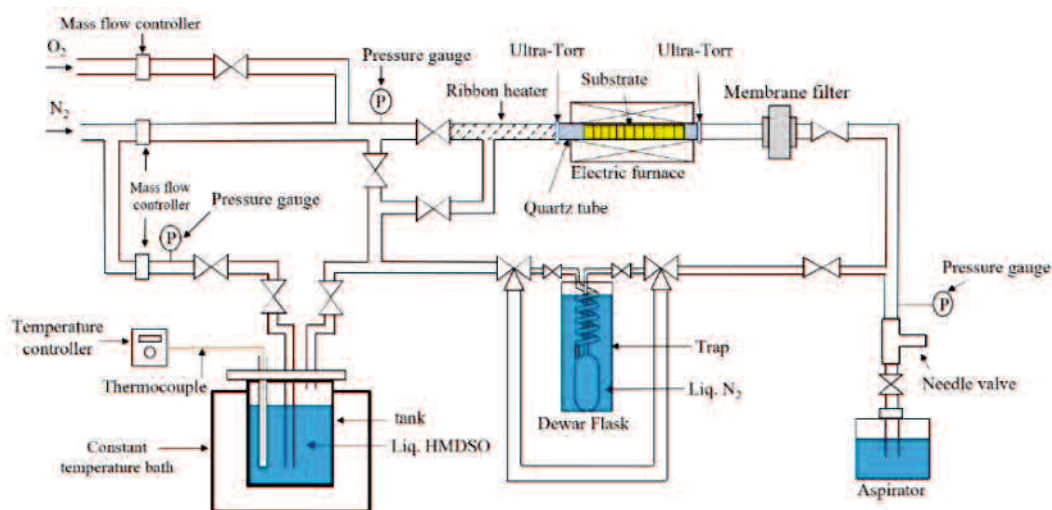


Fig. 5-1 Improved experimental equipment

## 5-3 結果と考察

### 5-3-1 成膜時間と粒子捕集量

成膜実験と粒子捕集実験を行うにあたって、粒子が十分に捕集できる条件を選定する必要があった。これについて確認を行うため、第4章までの成膜実験条件と同様の反応時間  $\Delta t_R = 100$  min において、操作圧力  $P = 25$  kPa, HMDSO を貯蔵しているタンク温度  $T_{\text{HMDSO}} = 283$  K, 総流量  $Q_{\text{total}} = 0.3$  SLM, 窒素バブリングガス流量  $Q_{\text{N}_2\text{b}} = 0.01$  SLM, 酸素ガス流量  $Q_{\text{O}_2} = 0.086$  SLM, 窒素ガス流量  $Q_{\text{N}_2} = 0.204$  SLM, 設定温度  $T_s = 1273, 1373, 1473$  K の条件で粒子捕集実験を行った。この実験で得られた粒子捕集量について、Table 5-1 に示す。

Table 5-1 より、この3つの条件における実験では粒子捕集量と温度に明確な比例関係は見られなかったものの、設定温度の一番低い  $T_s = 1273$  K では、粒子捕集量が  $0.006$  g と、天秤誤差の  $0.005$  g に乗る可能性があったため、反応時間  $\Delta t_R$  [min] を伸ばす必要があると考えられた。

よって、操作圧力  $P = 25$  kPa, HMDSO を貯蔵しているタンク温度  $T_{\text{HMDSO}} = 283$  K, 総流量  $Q_{\text{total}} = 0.3$  SLM, 窒素バブリングガス流量  $Q_{\text{N}_2\text{b}} = 0.01$  SLM, 酸素ガス流量  $Q_{\text{O}_2} = 0.086$  SLM, 窒素ガス流量  $Q_{\text{N}_2} = 0.204$  SLM, 設定温度  $T_s = 1373$  の条件において、反応時間  $\Delta t_R = 100, 150, 180$  min と変更し、適切な反応時間を検討することとした。この条件で行った成膜速度分布を Fig. 5-2 に示す。

Fig. 5-2 より、反応時間  $\Delta t_R$  [min] を変更した場合においても、成膜速度分布のピーク位置や増加・減少の傾向が一致しており、反応時間  $\Delta t_R$  [min] の変更が与える影響が小さいことが分かる。しかし、反応時間  $\Delta t_R = 180$  min とした場合には、粉体によりフィルターが詰まり、実験中に圧力が上昇したことから、反応時間  $\Delta t_R$  は、 $150$  min が適当であると結論付け、この条件で成膜および粒子捕集実験を行うこととした。

Table 5-1 Temperature dependence of the amount of particles collected during the reaction time of 100 min.

Setting Temperature $T_s$ [K]	The amount of particles collected [g]
1273	0.006
1373	0.033
1473	0.018

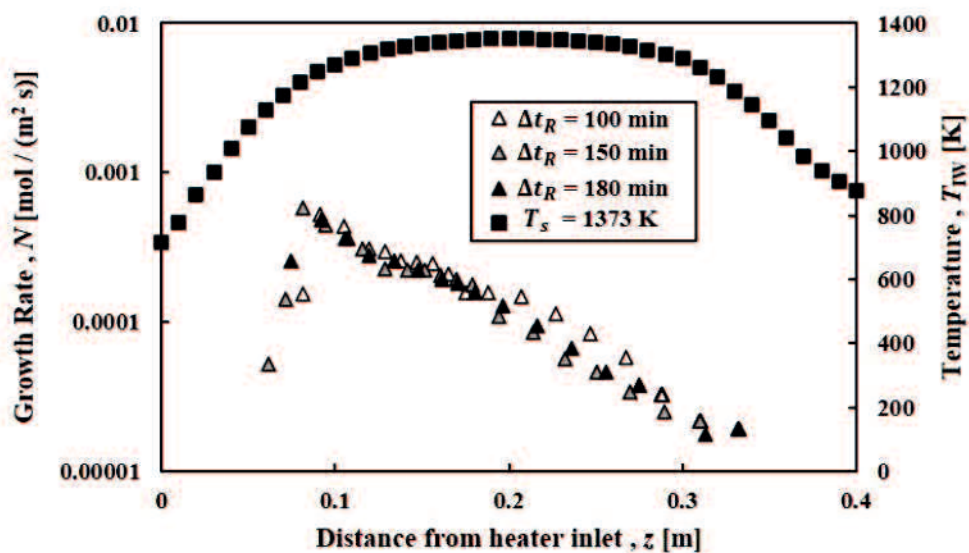


Fig. 5-2 Growth Rate Distribution at each reaction time

### 5-3-2 成膜実験結果

Fig. 5-3 に、操作圧力  $P=25$  kPa, HMDSO を貯蔵しているタンク温度  $T_{\text{HMDSO}}=283$  K, 総流量  $Q_{\text{total}}=0.3$  SLM, 窒素バブリングガス流量  $Q_{\text{N}_2\text{b}}=0.01$  SLM, 酸素ガス流量  $Q_{\text{O}_2}=0.086$  SLM, 窒素ガス流量  $Q_{\text{N}_2}=0.204$  SLM, 反応時間  $\Delta t_R=150$  min の条件において、設定温度を  $T_s=1273, 1323, 1373, 1423, 1473$  K のように変更して行った成膜実験で得られた成膜速度分布を示す。グラフの左縦軸には成膜速度  $N$  [mol/(m<sup>2</sup> s)] , 右縦軸には測定した炉内壁面温度  $T_{\text{TW}}$  [K], 横軸には電気炉入口からの距離  $z$  [m] をとっている。

Fig. 5-3 より、電気炉設定温度を上昇させるとともに、成膜開始位置と成膜速度が最大値を取る位置が上流側へシフトしており、これは壁面温度の上昇により反応が促進されたからであると考えられる。また、成膜の開始位置は異なるものの、成膜開始後、壁面温度の上昇とともに成膜速度も上昇し、最大値を取ったのちに電気炉入口からの距離とともに指数関数的に減少するといった傾向についてはいずれの条件にも共通していた。一方で、成膜速度が最大値を取った後減少する領域では、設定温度が高くなるほどその傾きが急峻になっていることも明らかとなった。

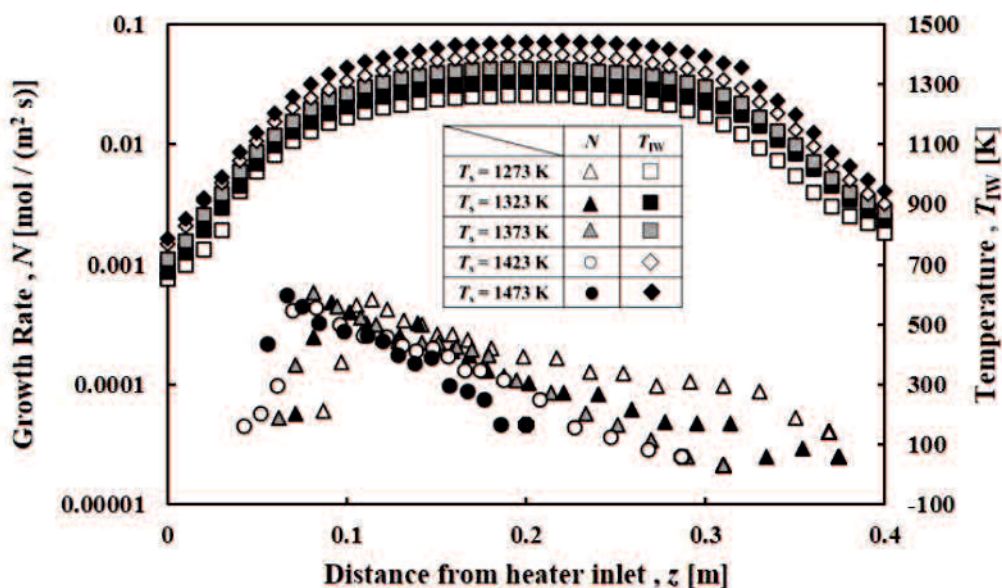


Fig. 5-3 Growth Rate Distribution at each setting temperature.

### 5-3-3 粒子捕集実験結果

Fig. 5-4 に、操作圧力  $P = 25 \text{ kPa}$ , HMDSO を貯蔵しているタンク温度  $T_{\text{HMDSO}} = 283 \text{ K}$ , 総流量  $Q_{\text{total}} = 0.3 \text{ SLM}$ , 窒素バブリングガス流量  $Q_{\text{N}_2\text{b}} = 0.01 \text{ SLM}$ , 酸素ガス流量  $Q_{\text{O}_2} = 0.086 \text{ SLM}$ , 窒素ガス流量  $Q_{\text{N}_2} = 0.204 \text{ SLM}$ , 反応時間  $\Delta t_R = 150 \text{ min}$  の条件において、設定温度を  $T_s = 1273, 1323, 1373, 1423, 1473 \text{ K}$  のように変更し、成膜実験と同時に行った粒子捕集実験の結果を示す。また、Table 5-2 に、各温度条件における粒子捕集量と成膜実験における総成膜量について示す。

Fig. 5-4 より、ばらつきはあるものの、電気炉設定温度の上昇とともに粒子の捕集量が増加しており、温度依存性があることが明らかとなった。また、Table 5-2 からは、成膜実験で生成した総成膜量の約 6~17%の質量の粒子が生成することが明らかとなった。

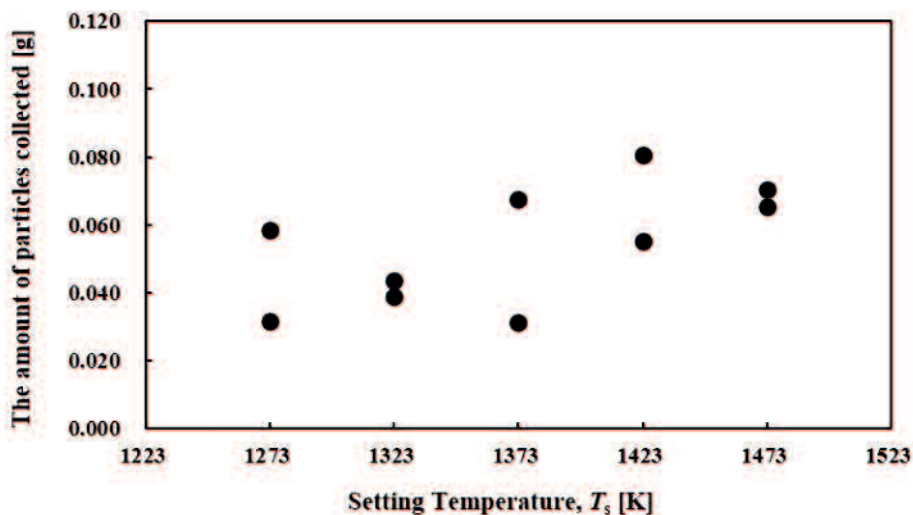


Fig. 5-4 The amount of particles collected at each setting temperature.

Table 5-2 The amount of particles collected and total amount of film deposited at each setting temperature.

Setting Temperature, $T_s$ [K]	1273	1323	1373	1423	1473					
Total amount of particle collected [g]	0.032	0.058	0.044	0.039	0.031	0.067	0.081	0.055	0.065	0.070
Total amount of film deposited [g]	0.503	0.628	0.522	0.511	0.422	0.550	0.461	0.464	0.477	0.416



### 5-3-4 成膜過程における物質移動モデル

#### 5-3-4-1 粒子生成を含む成膜過程における物質移動モデル

本研究ではこれまで、管状の反応器における CVD において、原料が所望の薄膜になるまでの成膜過程を以下に示す 2 つの過程で構成されると考えていた。

- 1) 原料が基板表面へと拡散される。
- 2) 原料が表面反応を経て膜になる。

このモデルでは、気相反応は非常に早く進行すると仮定して定義を行っており、粒子の生成を考慮することができなかった。

よって本章では、粒子生成を含む成膜過程については以下に示す過程で構成されるとして物質移動モデルの変更を行った。

- 1) 原料が気相反応を経て中間体となる。
- 2) 中間体が基板表面へと拡散される。  
このとき、中間体の一部は基板表面に拡散せずに粒子として反応器外へ流出する。
- 3) 中間体が表面反応を経て膜になる。

このモデルにおける中間体は、気体状の  $\text{SiO}_2$  であると仮定して考察を行っていく。

このようにして本章で変更を行ったモデルと、これまで用いていた成膜過程における物質移動モデルを比較した図を Fig. 5-5 に示す。

また、本章で変更を行ったモデルを用いる際には、成膜過程は以下に示す 2 つの律速段階で構成されると考えられた。

領域 A) 成膜速度の最大値よりも上流側で反応場温度に対応して成膜速度が上昇する領域。

(化学反応律速領域)

領域 B) 成膜速度の最大値よりも下流側で反応場温度が均熱にもかかわらず成膜速度が減少

する領域。(拡散律速領域)

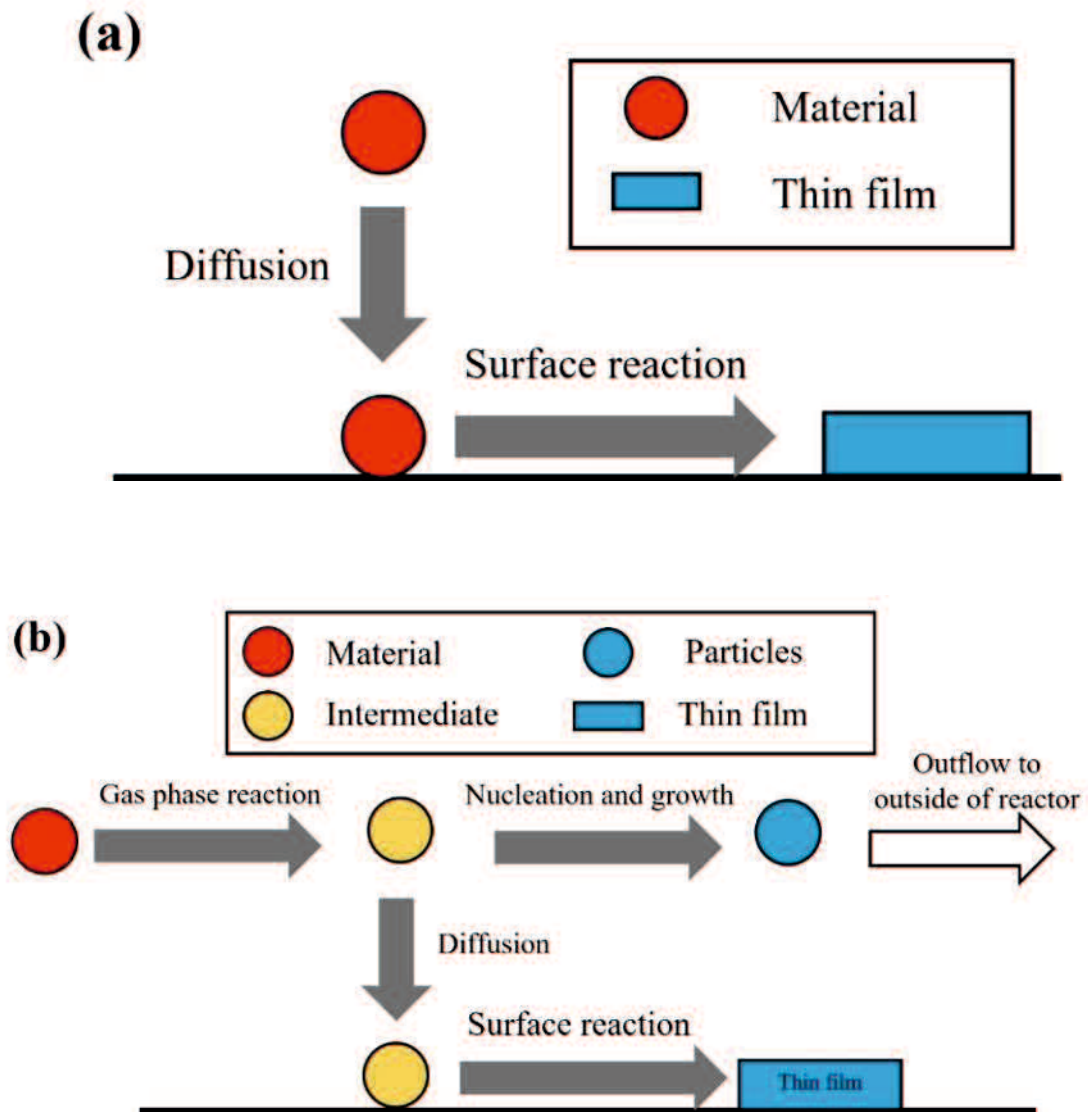


Fig. 5-5 Mass transfer model

(a) Models in the previous chapters

(b) For deposition processes that include particle formation

### 5-3-4-2 修正微分反応器モデルについて

粒子生成を含む成膜過程を考察するにあたり、律速段階の違いにより分類した A), B) の領域のうち、A) の化学反応律速領域については、前章までのモデルから、粒子の生成を考慮したモデルへと修正を行う必要があった。よって本章では、前章までに用いていた微分反応器モデル<sup>26)</sup>を修正し、Fig. 5-6 に示すとおり、粒子生成を考慮した修正微分反応器モデルを提案する。

このモデルを用いて気相反応速度定数、表面反応速度定数をそれぞれ算出するため、以下に示す手順で HMDSO 濃度  $C_{\text{HMDSO}}$  [mol/m<sup>3</sup>]、中間体である気体状の SiO<sub>2</sub> 濃度  $C_{\text{SiO}_2(\text{gas})}$  [mol/m<sup>3</sup>] を算出した。

反応器入り口から  $i$  番目の石英短管において、単位時間あたりに流入した HMDSO の質量から管外に流出した質量を引いた分が全て成膜、もしくは SiO<sub>2</sub> 粒子として流出したとする。成膜実験より得られた成膜速度  $\dot{G}_{\text{SiO}_2(\text{Film})}$  [kg/s]、粒子捕集実験より得られた粒子生成速度  $\dot{G}_{\text{SiO}_2(\text{Particle})}$  [kg/s] を用い、化学反応の量論比を考慮することで HMDSO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, 中間体である気体状の SiO<sub>2</sub> の消費速度および生成速度を算出することができる。その式をそれぞれ以下に示す。

$$\dot{G}_{\text{HMDSO}} = (\dot{G}_{\text{SiO}_2(\text{Film})} + \dot{G}_{\text{SiO}_2(\text{Particle})}) \cdot \frac{M_{\text{HMDSO}}}{M_{\text{SiO}_2}} \cdot \frac{1}{2} \quad (5.1)$$

$$\dot{G}_{\text{O}_2} = (\dot{G}_{\text{SiO}_2(\text{Film})} + \dot{G}_{\text{SiO}_2(\text{Particle})}) \cdot \frac{M_{\text{O}_2}}{M_{\text{SiO}_2}} \cdot 6 \quad (5.2)$$

$$\dot{G}_{\text{N}_2} = 0 \quad (5.3)$$

$$\dot{G}_{\text{CO}_2} = -(\dot{G}_{\text{SiO}_2(\text{Film})} + \dot{G}_{\text{SiO}_2(\text{Particle})}) \cdot \frac{M_{\text{CO}_2}}{M_{\text{SiO}_2}} \cdot 3 \quad (5.4)$$

$$\dot{G}_{\text{H}_2\text{O}} = -(\dot{G}_{\text{SiO}_2(\text{Film})} + \dot{G}_{\text{SiO}_2(\text{Particle})}) \cdot \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{SiO}_2}} \cdot \frac{9}{2} \quad (5.5)$$

$$\dot{G}_{\text{SiO}_2(\text{gas})} = -(\dot{G}_{\text{SiO}_2(\text{Film})} + \dot{G}_{\text{SiO}_2(\text{Particle})}) \quad (5.6)$$

ここで  $\dot{G}_{\text{HMDSO}}$ ,  $\dot{G}_{\text{O}_2}$ ,  $\dot{G}_{\text{N}_2}$ ,  $\dot{G}_{\text{CO}_2}$ ,  $\dot{G}_{\text{H}_2\text{O}}$ ,  $\dot{G}_{\text{SiO}_2(\text{gas})}$  [kg/s] は HMDSO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, 気体状の SiO<sub>2</sub> (中間体) の消費速度である。符号は、消費速度を正、生成速度を負と定義し

た。また、 $N_2$ に関しては反応していないので0とした。

Eq. 5.1～5.6 より、 $i$  番目の石英短管における HMDSO の物質収支式は以下のようなになる。

$$\dot{G}_{\text{HMDSO}}|_i - \dot{G}_{\text{HMDSO}}|_{i+1} = \left( \dot{G}_{\text{SiO}_2(\text{Film})}|_{i+\frac{1}{2}} + \dot{G}_{\text{SiO}_2(\text{Particle})}|_{i+\frac{1}{2}} \right) \cdot \frac{M_{\text{HMDSO}}}{M_{\text{SiO}_2}} \cdot \frac{1}{2} \quad (5.7)$$

$$\dot{G}_{\text{O}_2}|_i - \dot{G}_{\text{O}_2}|_{i+1} = \left( \dot{G}_{\text{SiO}_2(\text{Film})}|_{i+\frac{1}{2}} + \dot{G}_{\text{SiO}_2(\text{Particle})}|_{i+\frac{1}{2}} \right) \cdot \frac{M_{\text{O}_2}}{M_{\text{SiO}_2}} \cdot 6 \quad (5.8)$$

$$\dot{G}_{\text{CO}_2}|_i - \dot{G}_{\text{CO}_2}|_{i+1} = - \left( \dot{G}_{\text{SiO}_2(\text{Film})}|_{i+\frac{1}{2}} + \dot{G}_{\text{SiO}_2(\text{Particle})}|_{i+\frac{1}{2}} \right) \cdot \frac{M_{\text{CO}_2}}{M_{\text{SiO}_2}} \cdot 3 \quad (5.9)$$

$$\dot{G}_{\text{H}_2\text{O}}|_i - \dot{G}_{\text{H}_2\text{O}}|_{i+1} = - \left( \dot{G}_{\text{SiO}_2(\text{Film})}|_{i+\frac{1}{2}} + \dot{G}_{\text{SiO}_2(\text{Particle})}|_{i+\frac{1}{2}} \right) \cdot \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{SiO}_2}} \cdot \frac{9}{2} \quad (5.10)$$

$$\dot{G}_{\text{SiO}_2(\text{gas})}|_i - \dot{G}_{\text{SiO}_2(\text{gas})}|_{i+1} = - \left( \dot{G}_{\text{SiO}_2(\text{Film})}|_{i+\frac{1}{2}} + \dot{G}_{\text{SiO}_2(\text{Particle})}|_{i+\frac{1}{2}} \right) \quad (5.11)$$

また、 $i$  番目の石英短管における粒子生成速度  $\dot{G}_{\text{SiO}_2(\text{Particle})}|_{i+\frac{1}{2}}$  [kg/s]については、実験系で測定可能であるのは、反応器出口での粒子量、つまり、反応器全体での粒子量である。さらに、粒子の生成量に温度依存性が確認されていることから、HMDSO の供給量に対する粒子生成量の比を単位長さ当たりで表した指標、 $\frac{\dot{G}_{\text{SiO}_2(\text{Particle}),EX}}{w_{\text{HMDSO}} \cdot L}$  [1/m] を用いることとした。 $\dot{G}_{\text{SiO}_2(\text{Particle}),EX}$  [kg/s] は、粒子捕集実験により得られた単位時間当たりの粒子生成量、 $w_{\text{HMDSO}}$  [kg/s] は HMDSO 供給量測定実験から得られた単位時間当たりの原料供給量、 $L$  [m] は、膜生成が確認された区間の長さを示している。粒子生成については、膜生成が確認された区間でのみ生じると仮定した。Fig. 5-7 には、この指標の温度依存性についてのグラフを示す。グラフより、この指標は以下の式 Eq. 5.12 のように示されることが明らかとなった。

$$\frac{\dot{G}_{\text{SiO}_2(\text{Particle}),EX}}{w_{\text{HMDSO}} \cdot L} = 1.63 \times 10^{-4} e^{4.89 \times 10^{-3} T_{\text{ave}}} \quad (5.12)$$

ここで、 $T_{\text{ave}}$ [K] は、膜生成が確認された区間での壁面の積分平均温度である。このようにして得られた Eq. 5.12 の粒子生成割合と HMDSO の消費速度を用いて、 $i$  番目の石英短管

における粒子生成速度 $\dot{G}_{\text{SiO}_2(\text{Particle})}|_{i+\frac{1}{2}}$  [kg/s] を以下の Eq. 5.13 のように表すこととした.

$$\dot{G}_{\text{SiO}_2(\text{Particle})}|_{i+\frac{1}{2}} = \frac{\dot{G}_{\text{SiO}_2(\text{Particle}),EX}}{w_{\text{HMDSO}} \cdot L} \cdot \dot{G}_{\text{HMDSO}}|_i \cdot \Delta z_i \quad (5.13)$$

ここで,  $\Delta z_i$  [m] は, 各石英単管の長さである.

このようにして得られた Eq. 5.7~5.11 の式を,  $i+1$  番目の石英短管に関して整理すると以下のようなになる.

$$\dot{G}_{\text{HMDSO}}|_{i+1} = \dot{G}_{\text{HMDSO}}|_i - \left( \dot{G}_{\text{SiO}_2(\text{Film})}|_{i+\frac{1}{2}} + \dot{G}_{\text{SiO}_2(\text{Particle})}|_{i+\frac{1}{2}} \right) \cdot \frac{M_{\text{HMDSO}}}{M_{\text{SiO}_2}} \cdot \frac{1}{2} \quad (5.14)$$

$$\dot{G}_{\text{O}_2}|_{i+1} = \dot{G}_{\text{O}_2}|_i - \left( \dot{G}_{\text{SiO}_2(\text{Film})}|_{i+\frac{1}{2}} + \dot{G}_{\text{SiO}_2(\text{Particle})}|_{i+\frac{1}{2}} \right) \cdot \frac{M_{\text{O}_2}}{M_{\text{SiO}_2}} \cdot 6 \quad (5.15)$$

$$\dot{G}_{\text{CO}_2}|_{i+1} = \dot{G}_{\text{CO}_2}|_i + \left( \dot{G}_{\text{SiO}_2(\text{Film})}|_{i+\frac{1}{2}} + \dot{G}_{\text{SiO}_2(\text{Particle})}|_{i+\frac{1}{2}} \right) \cdot \frac{M_{\text{CO}_2}}{M_{\text{SiO}_2}} \cdot 3 \quad (5.16)$$

$$\dot{G}_{\text{H}_2\text{O}}|_{i+1} = \dot{G}_{\text{H}_2\text{O}}|_i + \left( \dot{G}_{\text{SiO}_2(\text{Film})}|_{i+\frac{1}{2}} + \dot{G}_{\text{SiO}_2(\text{Particle})}|_{i+\frac{1}{2}} \right) \cdot \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{SiO}_2}} \cdot \frac{9}{2} \quad (5.17)$$

$$\dot{G}_{\text{SiO}_2(\text{gas})}|_{i+1} = \dot{G}_{\text{SiO}_2(\text{gas})}|_i + \left( \dot{G}_{\text{SiO}_2(\text{Film})}|_{i+\frac{1}{2}} + \dot{G}_{\text{SiO}_2(\text{Particle})}|_{i+\frac{1}{2}} \right) \quad (5.18)$$

上式から  $i+1$  番の石英短管での各ガスの消費速度, 生成速度を計算した. また, Eq. 5.14 ~Eq. 5.18 を用い, 反応器入り口の石英短管から順次計算することで, 以下のように各石英短管端部の各ガスの質量分率を計算することができる.

$$y_{\text{HMDSO}}|_{i+1} = \frac{\dot{G}_{\text{HMDSO}}|_{i+1}}{\dot{G}_{\text{HMDSO}}|_{i+1} + \dot{G}_{\text{O}_2}|_{i+1} + \dot{G}_{\text{CO}_2}|_{i+1} + \dot{G}_{\text{H}_2\text{O}}|_{i+1} + \dot{G}_{\text{SiO}_2(\text{gas})}|_{i+1} + F_{\text{N}_2}} \quad (5.19)$$

$$y_{\text{O}_2}|_{i+1} = \frac{\dot{G}_{\text{O}_2}|_{i+1}}{\dot{G}_{\text{HMDSO}}|_{i+1} + \dot{G}_{\text{O}_2}|_{i+1} + \dot{G}_{\text{CO}_2}|_{i+1} + \dot{G}_{\text{H}_2\text{O}}|_{i+1} + \dot{G}_{\text{SiO}_2(\text{gas})}|_{i+1} + F_{\text{N}_2}} \quad (5.20)$$

$$y_{\text{N}_2} \Big|_{i+1} = \frac{F_{\text{N}_2}}{\dot{G}_{\text{HMDSO}} \Big|_{i+1} + \dot{G}_{\text{O}_2} \Big|_{i+1} + \dot{G}_{\text{CO}_2} \Big|_{i+1} + \dot{G}_{\text{H}_2\text{O}} \Big|_{i+1} + \dot{G}_{\text{SiO}_2(\text{gas})} \Big|_{i+1} + F_{\text{N}_2}} \quad (5.21)$$

$$y_{\text{CO}_2} \Big|_{i+1} = \frac{\dot{G}_{\text{CO}_2} \Big|_{i+1}}{\dot{G}_{\text{HMDSO}} \Big|_{i+1} + \dot{G}_{\text{O}_2} \Big|_{i+1} + \dot{G}_{\text{CO}_2} \Big|_{i+1} + \dot{G}_{\text{H}_2\text{O}} \Big|_{i+1} + \dot{G}_{\text{SiO}_2(\text{gas})} \Big|_{i+1} + F_{\text{N}_2}} \quad (5.22)$$

$$y_{\text{H}_2\text{O}} \Big|_{i+1} = \frac{\dot{G}_{\text{H}_2\text{O}} \Big|_{i+1}}{\dot{G}_{\text{HMDSO}} \Big|_{i+1} + \dot{G}_{\text{O}_2} \Big|_{i+1} + \dot{G}_{\text{CO}_2} \Big|_{i+1} + \dot{G}_{\text{H}_2\text{O}} \Big|_{i+1} + \dot{G}_{\text{SiO}_2(\text{gas})} \Big|_{i+1} + F_{\text{N}_2}} \quad (5.23)$$

$$y_{\text{SiO}_2(\text{gas})} \Big|_{i+1} = \frac{\dot{G}_{\text{SiO}_2(\text{gas})} \Big|_{i+1}}{\dot{G}_{\text{HMDSO}} \Big|_{i+1} + \dot{G}_{\text{O}_2} \Big|_{i+1} + \dot{G}_{\text{CO}_2} \Big|_{i+1} + \dot{G}_{\text{H}_2\text{O}} \Big|_{i+1} + \dot{G}_{\text{SiO}_2(\text{gas})} \Big|_{i+1} + F_{\text{N}_2}} \quad (5.24)$$

以上より，HMDSO モル分率は Eq. 5.25，気体状の SiO<sub>2</sub> モル分率は Eq. 5.26 で表される。

$$x_{\text{HMDSO}} \Big|_{i+1} = \frac{\frac{y_{\text{HMDSO}} \Big|_{i+1}}{M_{\text{HMDSO}} \Big|_{i+1}}}{\frac{y_{\text{HMDSO}} \Big|_{i+1}}{M_{\text{HMDSO}} \Big|_{i+1}} + \frac{y_{\text{O}_2} \Big|_{i+1}}{M_{\text{O}_2} \Big|_{i+1}} + \frac{y_{\text{N}_2} \Big|_{i+1}}{M_{\text{N}_2} \Big|_{i+1}} + \frac{y_{\text{CO}_2} \Big|_{i+1}}{M_{\text{CO}_2} \Big|_{i+1}} + \frac{y_{\text{H}_2\text{O}} \Big|_{i+1}}{M_{\text{H}_2\text{O}} \Big|_{i+1}} + \frac{y_{\text{SiO}_2(\text{gas})} \Big|_{i+1}}{M_{\text{SiO}_2} \Big|_{i+1}}} \quad (5.25)$$

$$x_{\text{SiO}_2(\text{gas})} \Big|_{i+1} = \frac{\frac{y_{\text{SiO}_2(\text{gas})} \Big|_{i+1}}{M_{\text{SiO}_2} \Big|_{i+1}}}{\frac{y_{\text{HMDSO}} \Big|_{i+1}}{M_{\text{HMDSO}} \Big|_{i+1}} + \frac{y_{\text{O}_2} \Big|_{i+1}}{M_{\text{O}_2} \Big|_{i+1}} + \frac{y_{\text{N}_2} \Big|_{i+1}}{M_{\text{N}_2} \Big|_{i+1}} + \frac{y_{\text{CO}_2} \Big|_{i+1}}{M_{\text{CO}_2} \Big|_{i+1}} + \frac{y_{\text{H}_2\text{O}} \Big|_{i+1}}{M_{\text{H}_2\text{O}} \Big|_{i+1}} + \frac{y_{\text{SiO}_2(\text{gas})} \Big|_{i+1}}{M_{\text{SiO}_2} \Big|_{i+1}}} \quad (5.26)$$

状態方程式を用いると，HMDSO 濃度  $C_{\text{HMDSO}}[\text{mol}/\text{m}^3]$  は Eq. 5.27，気体状の SiO<sub>2</sub> 濃度  $C_{\text{SiO}_2(\text{gas})}[\text{mol}/\text{m}^3]$  は Eq. 5.28 で表される。

$$\begin{aligned} C_{\text{HMDSO}} \Big|_{i+1} &= \frac{P \Big|_{i+1}}{R_0 T \Big|_{i+1}} x_{\text{HMDSO}} \Big|_{i+1} \\ &= \frac{P \Big|_{i+1}}{R_0 T \Big|_{i+1}} \frac{\frac{y_{\text{HMDSO}} \Big|_{i+1}}{M_{\text{HMDSO}} \Big|_{i+1}}}{\frac{y_{\text{HMDSO}} \Big|_{i+1}}{M_{\text{HMDSO}} \Big|_{i+1}} + \frac{y_{\text{O}_2} \Big|_{i+1}}{M_{\text{O}_2} \Big|_{i+1}} + \frac{y_{\text{N}_2} \Big|_{i+1}}{M_{\text{N}_2} \Big|_{i+1}} + \frac{y_{\text{CO}_2} \Big|_{i+1}}{M_{\text{CO}_2} \Big|_{i+1}} + \frac{y_{\text{H}_2\text{O}} \Big|_{i+1}}{M_{\text{H}_2\text{O}} \Big|_{i+1}} + \frac{y_{\text{SiO}_2(\text{gas})} \Big|_{i+1}}{M_{\text{SiO}_2} \Big|_{i+1}}} \end{aligned} \quad (5.27)$$

$$C_{\text{SiO}_2(\text{gas})} \Big|_{i+1} = \frac{P \Big|_{i+1}}{R_0 T \Big|_{i+1}} x_{\text{SiO}_2(\text{gas})} \Big|_{i+1}$$

$$= \frac{P|_{i+1}}{R_0 T|_{i+1}} \frac{\frac{y_{\text{SiO}_2(\text{gas})}}{M_{\text{SiO}_2}} \Big|_{i+1}}{\frac{y_{\text{HMDSO}}}{M_{\text{HMDSO}}} \Big|_{i+1} + \frac{y_{\text{O}_2}}{M_{\text{O}_2}} \Big|_{i+1} + \frac{y_{\text{N}_2}}{M_{\text{N}_2}} \Big|_{i+1} + \frac{y_{\text{CO}_2}}{M_{\text{CO}_2}} \Big|_{i+1} + \frac{y_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \Big|_{i+1} + \frac{y_{\text{SiO}_2(\text{gas})}}{M_{\text{SiO}_2}} \Big|_{i+1}} \quad (5.28)$$

ここで、 $P|_i$  [Pa],  $R_0$  (=8.314) [J/(K mol)],  $T|_i$  [K]は、操作圧力、気体定数、壁面温度をそれぞれ示す。また、中間体生成時における気相中での化学反応を HMDSO 濃度と酸素濃度の一次反応であると仮定すると、気相反応速度定数 $k_g$  [m<sup>3</sup>/mol/s]と成膜および粒子生成速度の間には以下の関係が成り立つ。

$$\frac{\dot{G}_{\text{SiO}_2(\text{Film})}|_{i+\frac{1}{2}} + \dot{G}_{\text{SiO}_2(\text{Particle})}|_{i+\frac{1}{2}}}{M_{\text{SiO}_2} \cdot V} = k_g \Big|_{i+\frac{1}{2}} \frac{C_{\text{HMDSO}}|_i + C_{\text{HMDSO}}|_{i+1}}{2} \cdot \frac{C_{\text{O}_2}|_i + C_{\text{O}_2}|_{i+1}}{2} = k_g \Big|_{i+\frac{1}{2}} C_{\text{HMDSO}}|_{i+\frac{1}{2}} C_{\text{O}_2}|_{i+\frac{1}{2}} \quad (5.29)$$

ここで、 $V$  [m<sup>3</sup>] は短管内側の体積である。Eq. 5.29 より、気相反応速度定数 $k_g$  [m<sup>3</sup>/mol/s]は以下のように求められる。

$$k_g \Big|_{i+\frac{1}{2}} = \frac{\dot{G}_{\text{SiO}_2(\text{Film})}|_{i+\frac{1}{2}} + \dot{G}_{\text{SiO}_2(\text{Particle})}|_{i+\frac{1}{2}}}{V \cdot M_{\text{SiO}_2} \cdot C_{\text{HMDSO}}|_{i+\frac{1}{2}} \cdot C_{\text{O}_2}|_{i+\frac{1}{2}}} \quad (5.30)$$

このようにして得られた気相反応速度定数 $k_g$  [m<sup>3</sup>/s/mol]を用いたアレニウスプロットを Fig. 5-8 に示す。Fig. 5-8 より、気相反応速度定数は単一の相関線で表すことができ、以下に示す気相反応速度定数が得られた。

$$k_g = 3.9 \times 10^8 \exp\left(\frac{-176 \times 10^3}{R_0 T_{\text{ave}}}\right) \quad (5.30)$$

ここで、 $T_{\text{ave}}$  [K]は壁面の積分平均温度、 $R_0$  [J/mol/K]は一般ガス定数である。Eq. 5.30 より、気相反応速度定数の活性化エネルギー $\Delta E$ は 176 kJ/mol であることが明らかとなった。

一方、SiO<sub>2</sub> 膜生成時の化学反応を中間体濃度の一次反応と仮定すると、表面反応速度定数 $k_s$  [m/s]と成膜速度の間には以下の関係が成り立つ。

$$\frac{\dot{G}_{\text{SiO}_2(\text{Film})}|_{i+\frac{1}{2}}}{M_{\text{SiO}_2} \cdot S} = k_s \Big|_{i+\frac{1}{2}} \frac{C_{\text{SiO}_2(\text{gas})}|_i + C_{\text{SiO}_2(\text{gas})}|_{i+1}}{2} = k_s \Big|_{i+\frac{1}{2}} C_{\text{SiO}_2(\text{gas})} \Big|_{i+\frac{1}{2}} \quad (5.31)$$

ここで、 $S[\text{m}^2]$  は短管内壁面の表面積である。Eq. 5.31 より、表面反応速度定数 $k_s[\text{m/s}]$ は以下のように求められる。

$$k_s|_{i+\frac{1}{2}} = \frac{\dot{G}_{\text{SiO}_2(\text{Film})}|_{i+\frac{1}{2}}}{S \cdot M_{\text{SiO}_2} \cdot C_{\text{SiO}_2(\text{gas})}|_{i+\frac{1}{2}}} \quad (5.32)$$

このようにして得られた表面反応速度定数 $k_s[\text{m/s}]$ を用いたアレニウスプロットを Fig. 5-9 に示す。Fig. 5-9 より、表面反応速度定数はばらつきはあるものの、ほぼ一定の値をとることが明らかとなった。

ここで、Fig. 5-10 に秋山ら<sup>8)</sup>の報告による表面反応速度定数を示す。この報告では  $\text{TiO}_2$  膜の生成を行っているものの、表面反応は高温条件下において非常に早く進行し、ある一定の温度で頂点をとったのちに、大きく変化しないことを示しており、Fig. 5-10 から、710 K 以上の温度では表面反応速度定数がほとんど一定値をとっていることが明らかである。このように、ある程度温度の高い条件の場合、表面反応速度定数が温度依存性を持たない場合も存在する。

よって本研究では、得られた表面反応速度定数の平均値をとることで以下のように表面反応速度定数が得られた。

$$k_{s,\text{ave}} = 0.602 \quad (5.33)$$

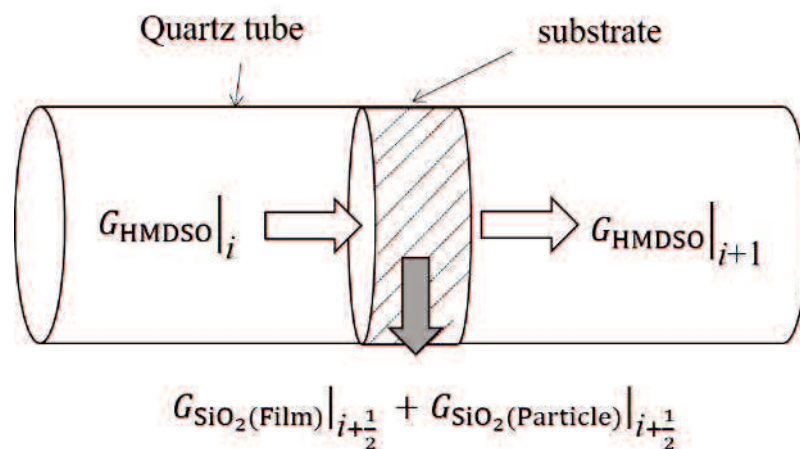


Fig. 5-6 Modified differential reactor model



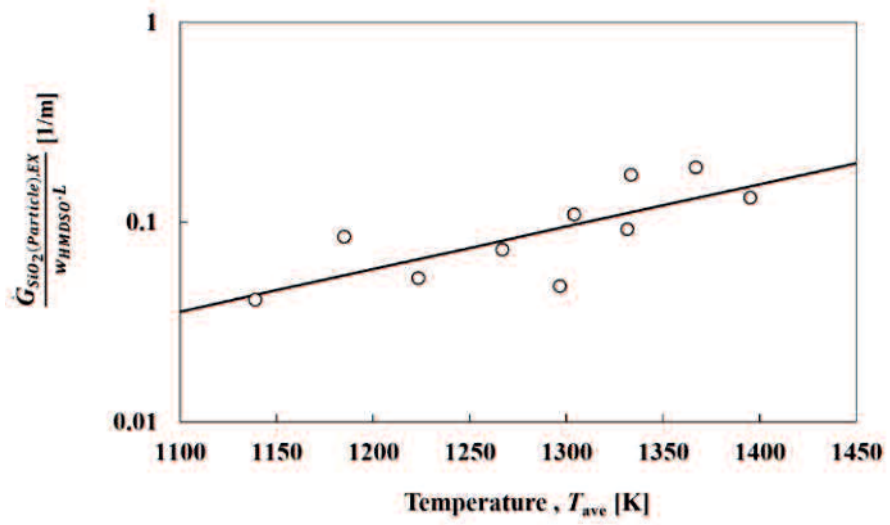


Fig. 5-7 Temperature dependence of particle formation rate

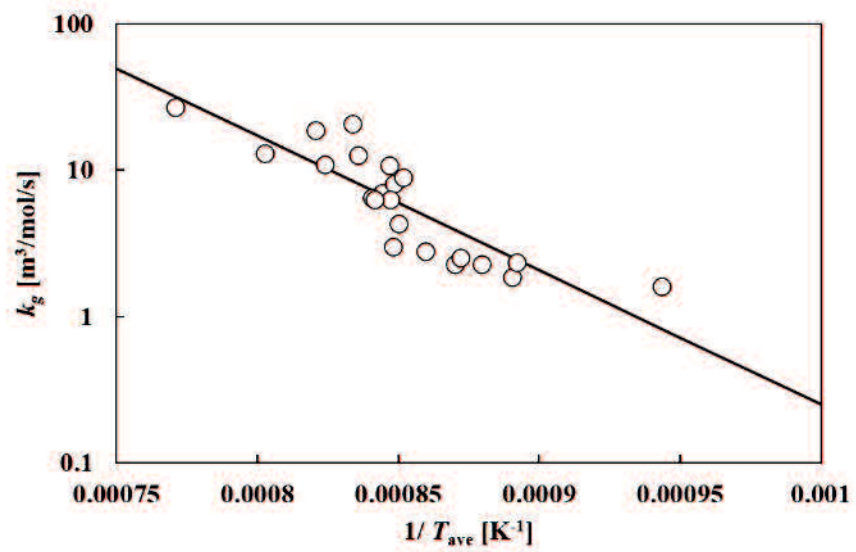


Fig. 5-8 Arrhenius plot of the gas-phase reaction rate constant

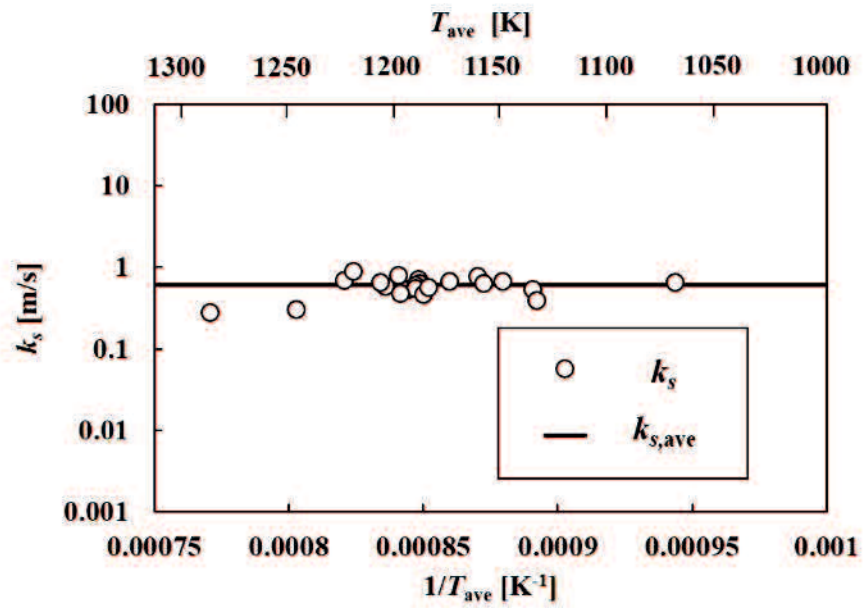


Fig. 5-9 Arrhenius plot of the surface reaction rate constant

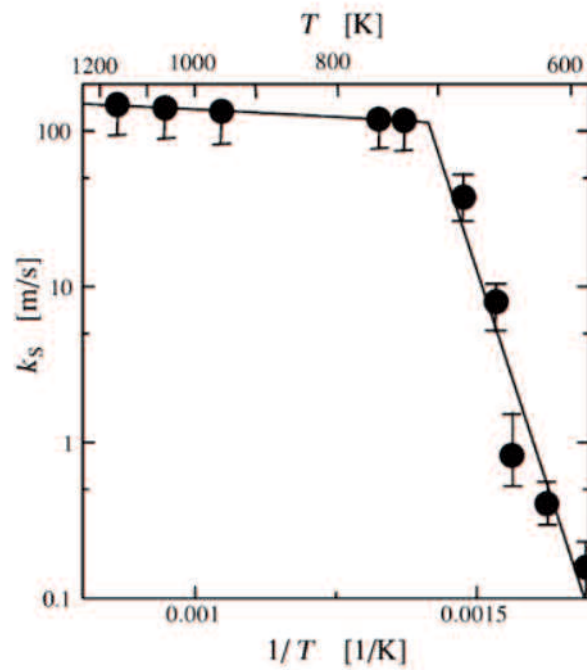


Fig. 5-10 Surface reaction rate constants as reported by Akiyama et al.<sup>8)</sup>

### 5-3-4-3 拡散係数について

本章で成膜過程を考察するにあたり、律速段階の違いにより分類した A), B) の領域のうち、B) の拡散律速領域については、粒子生成を含む見かけの拡散係数として前章で算出した拡散係数と合わせて考察を行っていく。ここで、前章、本章の実験において、反応時間が 100 min から 150 min に変更されているものの、5-3-1 節において、成膜速度分布に反応時間依存性が確認されなかったことから、反応時間が拡散係数に与える影響は小さいと考えられる。

よって前章までと同様に、秋山らによって報告されている CVD における拡散係数である以下の式を用いて拡散係数の算出を行った。

$$D = - \frac{d(\ln G_{\text{SiO}_2})}{dz} r^2 u \frac{1}{Sh} \quad (5.34)$$

ここで、 $\frac{d(\ln G_{\text{SiO}_2})}{dz}$  は、拡散律速領域における成膜速度分布を片対数軸によりプロットした際の傾きを示す。また、 $r$  [m],  $u$  [m],  $Sh$  はそれぞれ、石英短管の半径、拡散律速領域における平均ガス流速、シャーウッド数 (= 3.66) を示す。

Fig. 5-11 に、前章および本章で得られた拡散係数の壁面温度依存性についてのグラフを示す。プロットは、Eq. 5.34 を用いて計算した拡散係数であり、実線は温度のべき数を 1.75 とした場合における、得られた全ての拡散係数に対する近似曲線を示しており、近似曲線によって得られる拡散係数は Eq. 5.35 のようである。ここで、温度のべき数については、Fuller ら<sup>27)</sup> によって多原子ガスにおいて成り立つと報告されているものである。

$$D = 3.87 \times 10^{-10} T_{\text{ave}}^{1.75} \quad (5.35)$$

前章では、温度の低い条件、高い条件で異なる 2 つの拡散係数が得られると結論付けたが、本章で得られた結果も踏まえて再度考察を行うと、今回得られた拡散係数が Fuller らにより報告されている拡散係数に従わないことが明らかである。

このような不一致の原因の一つとして、実際に拡散している中間体が、想定しているガス状の  $\text{SiO}_2$  とは大きく異なっているものではないかということが考えられる。しかし、本研究の実験系では中間体を細かに測定および確認することができないため、既に確立されている 2 成分混合拡散理論である Chapman-Enskog の理論<sup>28)</sup> に基づき、キャリアガス ( $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ) 中の HMDSO の拡散係数を求めた。この理論に基づく拡散係数は Eq. 5.36 のように表される。

$$D_{AB} = 0.00018583 \frac{\sqrt{\left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}\right)}}{P \sigma_{AB}^2 \Omega_{AB}} \quad (5.36)$$

式中の $P$ [atm],  $\sigma_{AB}$ [Å],  $\Omega_{AB}$ ,  $M_A$ [kg/mol],  $M_B$ [kg/mol]は, 操作圧力, 衝突半径, 衝突積分, 各成分の分子量を示している. 本章では, 成分 A がキャリアガスである窒素または未反応の酸素, 成分 B がガス状の HMDSO であるとする. 衝突積分 $\Omega_{AB}$ は基準化温度 $T_N$ を用いて以下のように表すことができる.

$$\Omega_{AB} = \frac{A}{T_N^B} + \frac{C}{\exp(DT_N)} + \frac{E}{\exp(FT_N)} + \frac{G}{\exp(HT_N)} \quad (5.37)$$

ただし,

$$T_N = \frac{k}{\varepsilon_{AB}} T \quad (5.38)$$

$$\varepsilon_{AB} = \sqrt{\varepsilon_A \varepsilon_B} \quad (5.39)$$

$$\sigma_{AB} = \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} \quad (5.40)$$

である. また,  $A=1.0636$ ,  $B=0.15610$ ,  $C=0.19300$ ,  $D=0.47635$ ,  $E=1.03587$ ,  $F=1.52996$ ,  $G=1.76474$ ,  $H=3.89411$ ,  $k$  [m<sup>2</sup>kg/(s<sup>2</sup>K)] : ボルツマン定数 (=  $1.381 \times 10^{-23}$ ) である. Lennard-Jones ポテンシャルパラメータについては, O<sub>2</sub> および N<sub>2</sub> は Table 5-3 に示したものを, HMDSO は, Wilike と Lee<sup>29)</sup> の提案した以下の式より算出した値を用いることとした.

$$\sigma = 1.18 V_b^{\frac{1}{3}} \quad (5.41)$$

$$\frac{\varepsilon}{k} = 1.15 T_b \quad (5.42)$$

ここで,  $V_b$  [m<sup>3</sup>/mol] は分子容,  $T_b$  [K] は沸点である. これらの Eq. 5.37~5.42, Table 5-3 の値を Eq. 5.36 に代入することで拡散係数を算出できる. Fig. 5-12 には, この式から得られた N<sub>2</sub>-HMDSO 系および O<sub>2</sub>-HMDSO 系の拡散係数と, 実験により得られた拡散係数を比較して示す. 得られた N<sub>2</sub>-HMDSO 系の拡散係数は実線で示しており, 拡散係数と温度の関係は以下の式のように表された.

$$D = 1.06 \times 10^{-9} T^{1.736} \quad (5.43)$$

また、O<sub>2</sub>-HMDSO 系の拡散係数は破線で示しており、拡散係数と温度の関係は以下の式のように表された。

$$D = 8.29 \times 10^{-10} T^{1.766} \quad (5.44)$$

このように、Chapman-Enskog 理論による拡散係数において、両系とも温度のべき数が約 1.75 となることが明らかである。

一方で、Chapman-Enskog 理論による拡散係数と実験による拡散係数を比較した場合、オーダーは大きく変わらないものの、実験による拡散係数は Chapman-Enskog 理論による拡散係数よりも小さい値となり、温度依存性に関する傾向についても一致しておらず、実験による拡散係数は Chapman-Enskog 理論による拡散係数に比べてその傾きが大きいことが明らかとなった。なお、Chapman-Enskog 理論による拡散係数については、室温付近の条件において、理論値と実験値が一致している報告結果はあるものの、本研究のような  $T > 1273$  K の高温条件での実測値との比較については行われていない。そのため、本研究で求めた拡散係数を数値シミュレーションに用いる際には、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。

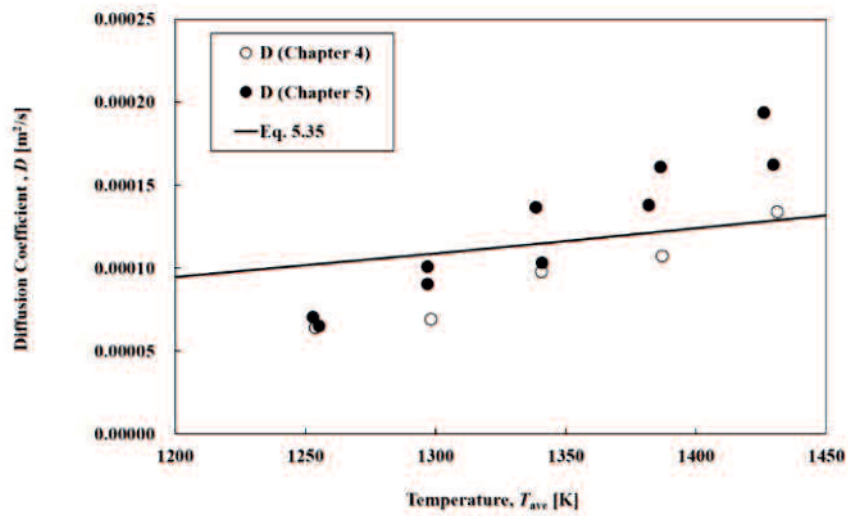


Fig. 5-11 Temperature dependence of diffusion coefficient.

Table 5-3 Lennard – Jones potential parameters.<sup>30)</sup>

	$\sigma$ [Å]	$\frac{\epsilon}{k}$ [K]	M [g/mol]
N <sub>2</sub>	3.798	71.4	28.01
O <sub>2</sub>	3.467	106.7	32

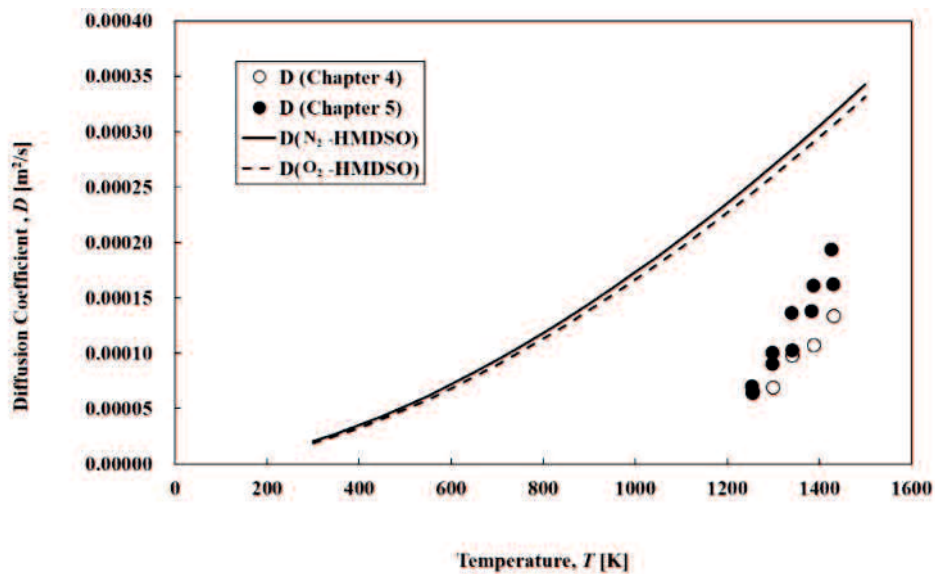


Fig. 5-12 Comparison of diffusion coefficient calculated from the theory of Chapman-Enskog and experimental results.

## 5-4 結言

本章では、水平管型熱 CVD 装置を用いて 25 kPa での SiO<sub>2</sub> 薄膜の生成を行うと同時に、成膜中に生成した粒子の捕集も行うことで、粒子生成の影響を考慮した物質移動モデルについて検討を行った。得られた結果を以下に示す。

- 1) 成膜実験と粒子捕集実験を同時に行う場合、測定可能な質量の粒子を捕集し、圧力が上昇しない条件にするためには、反応時間 $\Delta t_R$ を 100 min から 150 min に変更する必要があった。
- 2) 本章における実験条件においても、成膜速度分布は再膜開始後に成膜速度が増加し、最大値を取ったのちに、反応器入口からの距離とともに指数関数的に減少する傾向をとっていた。
- 3) 粒子捕集実験により、電気炉設定温度の上昇に伴い、粒子の捕集量が増加する傾向にあることが明らかとなった。
- 4) 成膜実験で堆積した総成膜量の約 6~17%の質量の粒子が生成することが明らかとなった。
- 5) CVD 中の原料が膜になるまでの物質移動過程を、原料が気相反応を経て中間体となり、その一部が粒子として反応器外へと流出する場合があります。流失しなかった中間体が基板表面へと拡散され、基板表面へと拡散した中間体は表面反応を経て膜になるとした場合、化学反応律速領域では微分反応器モデルの修正が必要となった。
- 6) 修正微分反応器モデルの提案では、粒子の生成量に温度依存性が確認されていることから、HMDSO の供給量に対する粒子生成量の比を単位長さ当たりで表した指標を用いて物質収支を考慮し、気相反応速度定数および表面反応速度定数を得ることができた。得られた速度定数から、気相反応速度定数の活性化エネルギーは 164kJ/mol であること、表面反応速度定数は温度の変化に対してほぼ一定値をとることが明らかとなった。
- 7) 前章では拡散係数が温度条件により異なる二つの式で表されるとしていたが、得られた拡散係数が Fuller らにより報告されている拡散係数に従わないことが明らかとなった。さらに、Chapman-Enskog 理論による拡散係数と実験による拡散係数を比較した場合、実験による拡散係数がより小さい値をとることが明らかとなった。なお、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、本実験のような  $T > 1273$  K の高温条件での実測値との比較はなされておらず、本研究で求めた拡散係数を数値シミュレーションに用いる際には、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 結言

本研究では、HMDSO（ヘキサメチルジシロキサン）を出発原料とし、水平管型熱 CVD 装置を用いて 50 kPa および 25 kPa での SiO<sub>2</sub> 薄膜の生成を行うことで、圧力、反応ガス濃度、反応場温度の変更が成膜速度分布に与える影響について実験的に検討し、物質移動モデルの提案を行った。各検討内容の概要と得られた知見について以下に示す。

### 1) 50 kPa における薄膜生成

50 kPa の条件での薄膜生成過程から検討を行った。具体的には、SiO<sub>2</sub> 薄膜を生成し、実験系により算出した物質移動パラメータおよび数値解析を用いることで、反応場温度と酸素モル分率の影響について調査した。さらに、解析結果と実験結果を比較することで算出した物質移動パラメータの妥当性についても検討を行った。この検討により得られた知見を以下に示す。

- ① 成膜速度分布は、成膜開始後、成膜速度が上昇したのちに最大値をとり、反応器入口からの距離とともに減少する傾向を持つことが明らかとなった。
- ② 反応場温度全体が高温の条件となるにつれて、反応に必要なエネルギーをより上流側で得ることができるため、成膜速度分布全体が上流側にシフトすることが明らかとなった。
- ③ 酸素モル分率が大きな条件になるにつれて、流れ方向のより上流側で成膜が開始されることが明らかとなり、これは、反応が酸素濃度に依存しているためであると結論付けた。
- ④ 物質移動の律速段階は表面反応から原料の拡散へと移行すると結論付けた。
- ⑤ 微分反応器モデルを用いることで、表面反応速度が HMDSO 濃度の 1 次だけでなく、酸素濃度の 0.55 乗にも依存すること、表面反応速度定数の活性化エネルギーが 127 kJ/mol であることが明らかとなった。
- ⑥ 拡散律速領域における見かけの拡散係数は、秋山らのモデルに従って得られ、温度の 1.75 乗に比例する。
- ⑦ 化学反応を用いた熱および物質移動の数値解析を行ったものの、拡散律速領域では成膜速度分布を再現することができず、この原因が基板に付着しない粒子の影響によるものではないかと考えられた。

### 2) 装置の改良

50 kPa における実験結果の健全性を確認するため、捕集実験と成膜実験の再現性確認実験を行った。再現性確認実験の結果から、両実験ともに再現性の確認ができず、実験



系の見直しが必要であることが明らかとなった。よって、粒子生成を抑制する目的で実験装置を減圧条件に対応させる必要もあったため、これらの課題に対応させるべく実験装置の改良を行った。各検討内容の概要と得られた知見について以下に示す。

- ① 温度と圧力の管理、および反応器以外での粉体および成膜の抑制について対策を行うことで、原料供給量を安定させることができ、その結果、成膜速度分布でも再現性が得られた。

### 3) 25 kPa における薄膜生成

成膜中の粒子生成を抑制する目的で、改良した実験装置を用いて 25 kPa の条件で SiO<sub>2</sub> 膜を生成し薄膜生成過程の検討を行った。具体的には、実験系により算出した反応速度パラメータおよび数値解析を用いて温度と酸素モル分率の影響について調査を行った。また、数値解析結果を実験結果と比較し、算出した物質移動パラメータの妥当性についても検討した。さらに、基板に生成した薄膜の SEM 観察を行うことで表面形状の調査についても行った。これらによって得られた知見を以下に示す。

- ① 本検討においても、物質移動の律速段階は表面反応から原料の拡散へと移行すると結論付けた。
- ② 微分反応器モデルを用いることで、反応器入口の酸素モル分率が異なる場合でも、粒子生成の影響を受けない見かけの表面反応速度を一本の相関線で表すことができ、見かけの表面反応速度定数の活性化エネルギーは 335kJ/mol であった。
- ③ CVD 実験による成膜速度は、表面反応律速領域において、全ての温度条件下で数値解析により再現された。一方で、拡散律速領域では、一部の温度条件および反応器内の区間において成膜速度分布を再現することができなかった。
- ④ SEM 観察で得られた画像より、本章で行った CVD の物質移動には、表面反応だけでなく粒子生成が含まれている可能性が示唆された。さらに、粒子生成の影響により、拡散係数が見かけの係数になる可能性についても示唆された。

### 4) 粒子生成を考慮した物質移動モデルの提案

25 kPa での SiO<sub>2</sub> 薄膜の生成を行うと同時に、成膜中に生成した粒子の捕集も行うことで、粒子生成の影響を考慮した物質移動モデルについて検討を行った。得られた結果を以下に示す。

- ① 成膜実験と粒子捕集実験を同時に行う場合、測定可能な質量の粒子を捕集し、圧力が上昇しない条件にするためには、反応時間 $\Delta t_R$ を 100 min から 150 min に変更する必要があった。

- ㊦ 電気炉設定温度の上昇に伴い、粒子の捕集量が増加する傾向にあることが明らかとなった。
- ㊧ 成膜実験で堆積した総成膜量の約 6~17 %の質量の粒子が生成することが明らかとなった。
- ㊨ CVD 中の原料が膜になるまでの物質移動過程を、原料が気相反応を経て中間体となり、その一部が粒子として反応器外へと流出する場合があります。流失しなかった中間体が基板表面へと拡散され、基板表面へと拡散した中間体は表面反応を経て膜になるとした場合、化学反応律速領域では微分反応器モデルの修正が必要となった。
- ㊩ 修正微分反応器モデルの提案では、粒子の生成量に温度依存性が確認されていることから、HMDSO の供給量に対する粒子生成量の比を単位長さ当たりで表した指標を用いて物質収支を考慮し、気相反応速度定数および表面反応速度定数を得ることができた。得られた速度定数から、気相反応速度定数の活性化エネルギーは 164kJ/mol であること、表面反応速度定数は温度の変化に対してほぼ一定値をとることが明らかとなった。
- ㊪ 実験により得られた拡散係数が Fuller らにより報告されている拡散係数に従わないことが明らかとなった。さらに、Chapman-Enskog 理論による拡散係数と実験による拡散係数を比較した場合、実験による拡散係数がより小さい値をとることが明らかとなった。なお、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、本実験のような  $T > 1273$  K の高温条件での実測値との比較はなされておらず、本研究で求めた拡散係数を数値シミュレーションに用いる際には、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。

## 使用記号

$C_{\text{HMDSO}}$	: 原料ガスの濃度	[mol/m <sup>3</sup> ]
$C_{\text{O}_2}$	: O <sub>2</sub> の濃度	[mol/m <sup>3</sup> ]
$C_{\text{SiO}_2(\text{gas})}$	: ガス状の SiO <sub>2</sub> の濃度	[mol/m <sup>3</sup> ]
$D$	: 拡散係数	[m <sup>2</sup> /s]
$D_{AB}$	: <i>Chapman-Enskog</i> 理論による拡散係数	[m/s]
$F_{\text{HMDSO}}$	: HMDSO の流速	[mol/min]
$F_{\text{N}_2}$	: N <sub>2</sub> の流速	[mol/min]
$F_{\text{O}_2}$	: O <sub>2</sub> の流速	[mol/min]
$g_{\text{HMDSO}}$	: 捕集された HMDSO の質量	[g]
$\dot{g}_{\text{HMDSO}}$	: 単位時間当たり捕集された HMDSO の質量	[g/min]
$g_{\text{HMDSO+trap}}$	: 捕集された HMDSO とトラップの合計質量	[g]
$g_{\text{trap}}$	: トラップの質量	[g]
$g_{i,\text{SiO}_2}$	: $i$ 番目の石英管の成膜実験前後の質量差	[g]
$g_{\text{SiO}_2}$	: 実験前後の石英短管の質量変化	[g]
$G$	: 成膜速度	[kg/m <sup>2</sup> s]
$\dot{G}_{\text{CO}_2}$	: CO <sub>2</sub> の消費速度	[kg/s]
$\dot{G}_{\text{HMDSO}}$	: HMDSO の消費速度	[kg/s]
$\dot{G}_{\text{H}_2\text{O}}$	: H <sub>2</sub> O の消費速度	[kg/s]
$\dot{G}_{\text{N}_2}$	: N <sub>2</sub> の消費速度	[kg/s]
$\dot{G}_{\text{SiO}_2(\text{gas,Film,Particle})}$	: ガス,膜, 粒子状の SiO <sub>2</sub> の生成・消費速度	[kg/s]
$\dot{G}_{\text{SiO}_2}$	: SiO <sub>2</sub> の生成速度	[kg/s]
$k$	: ボルツマン定数	[m <sup>2</sup> kg/(s <sup>2</sup> K)]
$k_g$	: 気相反応速度定数	[1/s]
$k_s$	: 表面反応速度定数	[m/s]
$L$	: 膜生成が確認された区間の長さ	[m]
$M_{\text{HMDSO}}$	: HMDSO の分子量	[g/mol]
$M_{\text{N}_2}$	: N <sub>2</sub> の分子量	[g/mol]
$M_{\text{O}_2}$	: O <sub>2</sub> の分子量	[g/mol]
$M_{\text{SiO}_2}$	: SiO <sub>2</sub> の分子量	[g/mol]
$M_r$	: 半径方向のメッシュ数	[-]
$M_z$	: 流れ方向のメッシュ数	[-]
$N$	: 成膜速度	[mol/(m <sup>2</sup> s)]
$P$	: 反応場圧力	[Pa]
$Q_{\text{O}_2}$	: O <sub>2</sub> ガス流量	[SLM]

$Q_{N_2}$	: N <sub>2</sub> ガス流量	[SLM]
$Q_{N_2b}$	: N <sub>2</sub> のバブリング流量	[SLM]
$Q_{total}$	: 総流量	[SLM]
$r$	: 管径方向の中心からの距離	[m]
$R_0$	: 気体定数	[J/molK]
$S$	: 石英短管の表面積	[m <sup>2</sup> ]
$Sh$	: シャーウッド数	[-]
$t_s$	: 捕集時間	[min]
$T_{av}$	: 均熱区間における平均温度	[K]
$T_b$	: 沸点	[K]
$T_{IW}$	: 炉内壁面温度	[K]
$T_{HMDSO}$	: HMDSO(原料)温度	[K]
$T_N$	: 基準化温度	[K]
$T_s$	: 電気炉設定温度	[K]
$u$	: 平均ガス流速	[m/s]
$V$	: 各短管内側の体積	[m <sup>3</sup> ]
$V_b$	: 分子容	[m <sup>3</sup> /mol]
$w_{HMDSO}$	: 単位時間当たりの原料供給量	[kg/s]
$x_{O_2}$	: O <sub>2</sub> のモル分率	[-]
$x_{N_2}$	: N <sub>2</sub> のモル分率	[-]
$x_{HMDSO}$	: HMDSO のモル分率	[-]
$y_{HMDSO}$	: HMDSO の質量分率	[-]
$z$	: 電気炉入口からの距離	[m]
$\sigma_{AB}$	: 衝突半径	[Å]
$\Omega_{AB}$	: 衝突積分	[-]
$\Delta E$	: 活性化エネルギー	[J/mol]
$\Delta M$	: SiO <sub>2</sub> の総成膜量	[kg]
$\Delta t_R$	: 反応時間	[min]
$\Delta z_i$	: $i$ 番目の石英短管の長さ	[m]

## 参考文献

- 1) 宮崎誠一：“CVD 成膜の物理” 応用物理 第 69 卷 第 6 号 pp.689-694 (2000)
- 2) 関口敦：“化学気相成長（Chemical Vapor Deposition：CVD）法の基礎” Journal of the Vacuum Society of Japan, 第 59 卷 7 号 pp.171-183 (2016)
- 3) <https://www.oike-kogyo.co.jp/research/column/cvd/>  
尾池工業株式会社“ CVD とは” 閲覧日 2021/10/27
- 4) Chun-Da Liao, Yi-Ying Lu, Srinivasa Reddy Tamalampudi, Hung-Chieh Cheng, Yit-Tsong Chen：“Chemical Vapor Deposition Synthesis and Raman Spectroscopic Characterization of Large-Area Graphene Sheets”, The Journal of Physical Chemistry Vol.117, pp.9454-9461 (2013)
- 5) 杉本茂樹, 神垣哲也, 上條浩幸：“半導体プロセス技術の進歩と課題” 東芝レビュー 第 59 卷 第 8 号 pp.2-7 (2004)
- 6) 福井治世：“切削工具用コーティング技術の進化～CVD 法と PVD 法～” SEI テクニカルレビュー 第 188 号 1 月号 pp.26-31 (2016)
- 7) 多賀康訓, 明渡邦夫：“有機電界発光デバイス用フィルム保護膜の開発” 真空 第 50 巻 第 12 号 pp.735-738 (2007)
- 8) Y.Akiyama, K.Shitanaka, H.Murakami：“Modeling Titanium Oxide Growth by Chemical Vapor Deposition Using Titanium Tetra Isopropoxide”, Journal of Chemical Engineering of Japan, Vol. 41, No. 8, pp.779-784 (2008)
- 9) 小林実, 星之内進：“CVD 薄膜形成技術” 防食技術 第 39 巻 第 10 号 pp.576-581 (1990)
- 10) 秋山泰伸, 中野克之, 佐藤恒之, 今石宣之：“ZrO<sub>2</sub> 膜の LPMOCVD における気相反応速度—成膜速度分布の比較—” 化学工学論文集 第 18 巻 第 6 号 pp.840-848 (1992)
- 11) 多湖輝興, 河瀬元明, 橋本健治：“非等温細管型熱 CVD 反応器による塩化アルミニウムからのアルミナ薄膜成長の反応速度解析法” 化学工学論文集, 第 26 巻 6 号, pp.763-769, (2000)
- 12) Keeyoung JUN, Yasuyuki EGASHIRA, Yukihiro SHIMOGAKI,：“Kinetics of TiN Chemical Vapor Deposition Process using TiCl<sub>4</sub> and NH<sub>3</sub> for ULSI Diffusion Barrier Applications：Relationship between Step Coverage and NH<sub>3</sub> Partial Pressure” Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 43, No. 10, pp.7287-7291 (2004)
- 13) V.K. Tomar, D.S. Patil, D.K. Gautam,：“Deposition and characterization of SiON films using HMDS for photonics applications” Institute of Physics Publishing, 22, pp. 43-48 (2007)
- 14) 小山田浩, 霜垣幸浩, 小宮山博：“LPCVD の全圧による粉体・膜合成の制御” 化学工学論文集 第 16 巻 3 号 pp.463-468 (1990)
- 15) Chan Soo Kim, Kikuo Okuyama, Koichi Nakaso, Manabu Shimada,：“Direct Measurement of Nucleation and Growth Modes in Titania Nanoparticles Generation by a CVD Method” Journal of Chemical Engineering of Japan, Vol. 37, No.11, pp. 1379-1389 (2004)

- 16) Jun Gyu KIM, Yoo Youl CHOI, Doo Jin CHOI, Jung Il KIM, Soon Mok CHOI, “ A study on the thermoelectric properties of chemical vapor deposited SiC films with temperature and diluent gases variation” Journal of the Ceramic of Japan, Vol. 117, No. 5, pp.574-577 (2009)
- 17) 霜垣幸浩, 小宮山宏, “ 微粒子沈着 CVD による TiO<sub>2</sub> 膜の高速製膜” 窯業協会誌 第 95 卷 1 号 pp.80-85 (1987)
- 18) Hisao Suzuki, Yuki Matsuyama, Takato Nakamura, Naonori Sakamoto, Naoki Wakiya, Naoyuki Takahashi, “Deposition and Properties of Zn<sub>3</sub>N<sub>2</sub> Thin Films by Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition” Transactions of Materials Research Society of Japan, Vol. 33, No. 4, pp.1005-1007 (2008)
- 19) Hisao Suzuki, Toru Okushi, Takao Nakamura, Naonori Sakamoto, Naoki Wakiya, Naoyuki Takahashi, “ Effect of Pt Buffer on Magnetic Property of Fe<sub>4</sub>N Thin film Deposited by Atmospheric Pressure Halide CVD Method” Transactions of Materials Research Society of Japan, Vol. 33, No. 4, pp.1001-1004 (2008)
- 20) <https://www.hitachi-hightech.com/jp/products/device/semiconductor/life.html>  
株式会社日立ハイテクノロジーズ “暮らしの中の半導体” 閲覧日 2021/12/20
- 21) 大山昌憲 : “CVD 法による機能性材料” 溶接学会誌 第 61 卷 第 3 号 pp.187-193 (1992)
- 22) Sato Fumika, Satoki Ishida, Yuuhei Kawasaki, Misaki Honda, Ken-ichiro Tanoue : “Heat and mass transfer of impinging jet flow with shower head flow on a heated disc in a cylindrical flow channel” . . . . .
- 23) 藤原史郎 “ 固体表面における原子・分子の付着係数” 応用物理 第 42 卷 第 8 号 pp.833-836 (1973)
- 24) <http://anzeninfo.mhlw.go.jp/anzen/gmsds/107-46-0.html>  
職場のあんぜんサイト“ 安全データシート, ヘキサメチルジシロキサン”  
閲覧日 2021/9/28
- 25) 秋山泰伸 : 反応工学に基づく「化学気相成長法による成膜過程」の解析” 東海大学紀要 工学部 Vol.45, No. 2, pp.115-120 (2005)
- 26) Y.Hatori, H.Yamamoto, K.Tanoue, T.Nishimura : “Heat and mass Transfer Analysis for Coating Process of TiN Thin Film in a Tubular Reactor by Thermal CVD” Kagaku Kougaku Rombunshu, Vol.40, No.5, 425-431, (2014)
- 27) Fuller, E. N. , Schettler, P. D. , Giddings, J. C., Ind. Eng. Chem. , 58 (5), pp.18-27 (1966)
- 28) R. Byron Bird, Warren E. Stewart, Edwin N. Lightfoot : “Transport Phenomena” Wiley Revised Second Edition (2006) pp.510-513
- 29) “気体・液体の物性推算ハンドブック” RC リード, 平田光穂 マグロウヒル出版 (1985) pp.546-547
- 30) “ 化学工学便覧” 化学工学会 丸善出版 (2011) pp.75

## 謝辞

本研究を遂行するにあたり、多忙にも関わらず研究を進め、考え方を適切かつ丁寧にご助言、御指導を賜りました田之上健一郎教授に厚く御礼申し上げます。

本研究を遂行するにあたり、研究室内の報告会、ゼミ等で様々なご助言、多大なご支援を下さいました国次浩司助手に心より御礼申し上げます。

本研究を遂行するにあたり、研究の指針について適切かつ丁寧なご助言を下さいました三上真人教授、望月信介教授、瀬尾健彦准教授、蔣飛助教授に心より御礼申し上げます。

本研究を遂行するにあたり、多大な御尽力を頂きました、共同研究者である修士2年の山崎優斗氏、学士4年の藤井ひとみ氏に深く感謝致します。

多くの苦楽を共に分かち合い、本研究を遂行するにあたり、様々な御協力を頂きました、修士2年の佐々木裕太氏、佐藤史夏氏、藤田聖之氏、森重直人氏、山崎優斗氏に深く感謝致します。そして、機械エネルギー制御工学研究室、修士1年の、加藤舞氏、川村瑞穂氏、伊集寛大氏、GLEN KHEW MUN LOONG 氏、学士4年の小川大樹氏、下門直幹氏、藤井ひとみ氏、松浦大晟氏、WANG TIANSHU 氏に感謝致します。

最後に、勉学に専念できる環境を与え、大学生活において暖かく見守って下さった家族、苦楽を共にし、様々な経験を共有した友人に心から感謝致します。

令和4年3月