

新 制

工

1082

化学気相成長法によるシランからの  
多結晶シリコンとアモルファスシリコンの  
製造反応に関する反応工学的研究

1997年

河 瀬 元 明

化学気相成長法によるシランからの  
多結晶シリコンとアモルファスシリコンの  
製造反応に関する反応工学的研究

1997 年

河 瀬 元 明

# 目次

<b>結論</b>	<b>5</b>
0.1 化学気相成長法	5
0.2 熱 CVD 法による多結晶シリコンの製造	7
0.2.1 多結晶シリコン	7
0.2.2 熱 CVD 法の数値シミュレーション	9
0.3 プラズマ CVD 法による水素化アモルファスシリコンの製造	13
0.3.1 水素化アモルファスシリコン	13
0.3.2 プラズマ CVD 法の数値シミュレーション	19
0.4 本研究の目的と内容	23
0.5 引用文献	26
<b>I 熱 CVD 法による多結晶シリコンの製造</b>	<b>37</b>
<b>1 シランからの多結晶シリコン成長の反応速度解析</b>	<b>39</b>
1.1 緒言	39
1.2 実験装置と方法	40
1.3 表面反応速度定数の推定	42
1.3.1 数学モデル	45
1.3.2 表面反応速度定数の決定	47
1.4 結果と考察	49
1.4.1 実験結果の概要	49

1.4.2	表面反応速度定数	53
1.5	結論	59
1.6	記号説明	61
1.7	引用文献	63
<b>2</b>	<b>シランからの多結晶シリコン成長の反応機構と水素の影響</b>	<b>65</b>
2.1	緒言	65
2.2	実験装置と方法	66
2.3	結果と考察	68
2.3.1	表面反応速度定数	68
2.3.2	水素による反応阻害効果	69
2.3.3	表面反応機構	69
2.3.4	みかけの表面反応速度定数	76
2.3.5	気相熱分解反応の成膜への寄与	78
2.4	結論	82
2.5	記号説明	84
2.6	引用文献	86
<b>3</b>	<b>近似モデルによるシランからの多結晶シリコン成長の速度解析</b>	<b>87</b>
3.1	緒言	87
3.2	実験	88
3.3	反応速度式	89
3.4	数学モデル	90
3.4.1	Navier-Stokes モデル	90
3.4.2	単純層流モデル	91
3.4.3	境界膜モデル	93
3.5	解析結果と考察	95
3.5.1	Navier-Stokes モデル解析の結果	95
3.5.2	近似モデル解析の結果	97
3.5.3	モデル計算による成膜速度分布と表面反応速度定数	102
3.6	結論	107

目次	3
3.7 記号説明	108
3.8 引用文献	110
<b>II プラズマ CVD 法によるアモルファスシリコンの製造</b>	<b>111</b>
<b>4 プラズマ CVD 法によるアモルファスシリコンの作製</b>	<b>113</b>
4.1 緒言	113
4.2 実験	116
4.2.1 実験装置と成膜方法	116
4.2.2 得られた膜の分析	118
4.3 結果と考察	119
4.3.1 プラズマと基板の分離	119
4.3.2 基板温度の影響	131
4.3.3 原料シランの水素希釈の影響	133
4.4 結論	138
4.5 記号説明	140
4.6 引用文献	141
<b>5 プラズマ CVD 法の数値シミュレーション</b>	<b>143</b>
5.1 緒言	143
5.2 実験	144
5.3 数値モデル	146
5.3.1 モデル式	146
5.3.2 考慮した化学種	148
5.3.3 プラズマ分解反応速度定数	148
5.3.4 2 次的反応の速度定数	150
5.3.5 表面反応の速度定数	153
5.4 結果と考察	154
5.4.1 成膜速度とパラメータフィッティング	154
5.4.2 反応器内の濃度分布	157

5.4.3	反応速度	160
5.4.4	成膜前駆体組成	170
5.4.5	成膜前駆体組成に与えるプラズマ-基板間距離と水素希 積の影響	172
5.5	結論	175
5.6	記号説明	177
5.7	引用文献	179
	<b>総論</b>	<b>181</b>
	<b>謝辞</b>	<b>185</b>

# 緒論

## 0.1 化学気相成長法

化学気相成長法 (Chemical Vapor Deposition = CVD 法) とは、気体原料から固体製品を製造する方法のうち、その過程に化学反応を含むものをいう。CVD 法は、主に電子材料の製造方法として発達してきた。半導体はドーピングされた微量の不純物の分布によって、電気的物性が制御されるため、用いられる材料には非常に高い純度が要求される。例えば、LSI の質量の 90% 以上を占めるシリコンの場合、99.999 999 999% (11 ナイン) といった高い純度の素材が要求されている。一般に、固体を効率よく高純度に精製するのは困難であるが、気体や液体であれば、蒸留や吸着などの手段により、高純度精製が可能である。CVD 法は、気体を反応原料としているため、高純度原料を得ることが容易であり、製造される製品固体にも高純度を期待できる。このため、ウエハ用のシリコン固体原料の製造には最適な方法であるといえる。その他にも、この高純度製造が可能であるという特徴は、ファインセラミックスの分野における焼結原料微粉体の製造などにも応用されている。

このように CVD 法はバルクの製造にも用いられるが、CVD 法の最も重要な用途としては、薄膜の製造があげられる。集積回路は、シリコンを始めとして、多種類の半導体膜、金属膜、絶縁体膜の積層構造からなっており、その製造過程では成膜とエッチングが繰り返されるが、これらの薄膜の多くは CVD 法で作製されている。電子素子に用いられる薄膜製造プロセスには、高

純度の要求以外にも、従来の化学プロセスと大きく異なる点がある。それは、薄膜プロセスで製造されるものは、何かの中間原料ではなく、最終製品そのものであるという点である。LSI 内の薄膜などの場合、その物性や膜厚が、設計どおりの値と分布をもたねばならない。薄膜製造プロセスには、これらの高度な制御が要求される。CVD 法では、原料ガス組成を変化させるだけで製品の物性を制御することができる。また、液相成長に比べれば、成長表面の温度制御や成長表面への物質移動速度の点においても有利である。高真空という化学的・物理的にクリーンな環境を採用することができるため、これらの制御が精密に行えるなど、CVD 法には利点が多い。さらに、物理的気相成長法 (PVD 法) では、作製できる物質に限られるのに対して、CVD 法では、多様な物質を薄膜として成長させることができるという特徴がある。

CVD 法は、反応に必要なエネルギーの供給方法によって、熱 CVD 法、プラズマ CVD 法、光 CVD 法などに分類される。熱 CVD 法では通常の化学反応同様、分子の熱運動によってエネルギーが伝えられ、閾値を超えるエネルギーをもった分子・中間体が反応を起こす。シリコンのエピタキシャル成長を始め、最も広く用いられている基本的な CVD プロセスである。プラズマ CVD 法には、真空放電によって生成された非平衡プラズマが用いられるが、非平衡プラズマ中では、高速すなわち熱的には高温の電子が低速すなわち低温の分子に衝突することによって、エネルギーが伝えられ分子が反応を起こす。分子の温度は室温からせいぜい数百 K であるが、電子温度は 10 000 K 程度にも上るため、製品固体の温度を上げることなく、高温でしか反応しないような物質を反応させることができる。光 CVD 法では、レーザー光などが用いられ、原料分子は光を吸収することによって反応のエネルギーを得る。光子のもつエネルギーは、熱運動する分子やプラズマ中の電子の場合と異なり、単一化 (単色光化) が可能であるため、特定の反応のみを選択的に起こしうる利点がある。

本研究では、これらの CVD 法の内、広く実用に供されている、熱 CVD 法とプラズマ CVD 法を取り上げる。原料ならびに製品としては、CVD プロセスの中心となっている、シランガスからのシリコン製造を対象とする。



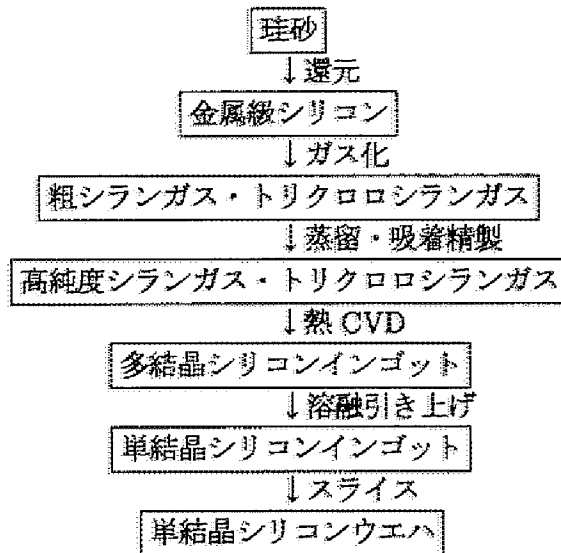


Fig. 0.1: Production of silicon wafers from silica.

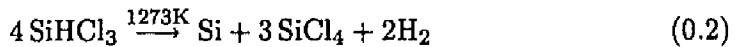
## 0.2 熱 CVD 法による多結晶シリコンの製造

### 0.2.1 多結晶シリコン

LSI 等の基板には、主に単結晶のシリコンウエハが用いられている。シリコンは地殻中に最も大量に存在する元素であり、酸化物として珪砂の形で世界中に広く分布している。ウエハ用の高純度シリコンインゴットは、この珪砂から Fig. 0.1に示す過程を経て製造されている。珪砂はまず還元され、金属級シリコンが得られる。前述のように電子材料には非常に高い純度が要求されるが、この段階でのシリコン純度は 99% 程度しかない。このため、この金属級シリコンを一旦化学的にガス化し、得られたガスを蒸留や吸着などの方法で 10~11 ナインの純度まで精製することが行われる。この高純度原料を用いて CVD 反応を行い、高純度のシリコンが製造されている。得られるシリコンは多結晶であるので、チョクラルスキー (CZ) 法やフロートゾーン (FZ) 法によって単結晶化されたのち、スライスされ高純度シリコンウエ

ハとなる。

熱 CVD 法で多結晶シリコンを製造するには、シランを原料に用いる場合と、トリクロロシランを原料に用いる場合とがある。トリクロロシランを用いる代表例はシーメンス法プロセスであり、<sup>1)</sup> 棒状のシリコンを基板とするロッドリアクターを用いて、1000～1100°C という高温で次の反応が行われる。



トリクロロシランはシランに比べて、精製が容易でなく、また、塩化物の副生や、塩化水素による装置の腐食の問題などもある。このため、シランを原料とする場合に比べて、製品純度も 2 桁ほど低いといわれている。

シランを原料とする方法は、小松金属によって開発されている。<sup>2)</sup> 小松法では、シランガスが原料に用いられ、熱分解により次式のようにシリコンが生成する。



基板には、シーメンス法と同様、棒状のシリコンが使われ、装置形状もベルジャー型である。シランを原料とする製造方法には、他にもテキサス・インスツルメンツによる流動層型装置もある。<sup>3)</sup> ユニオン・カーバイドなどでは、多結晶太陽電池原料製造のための流動層プロセスが研究され、<sup>4)</sup> また、1980年代末にはエチルによる流動層法多結晶シリコンのサンプル出荷も始まった。<sup>5)</sup>

シランを原料とする熱 CVD 法によるシリコン成膜については非常に多数の報文があるが、シリコンエピタキシーあるいは多結晶シリコンの膜製造を目的とした研究が多く、その大部分は減圧 CVD (LPCVD) 法の実験<sup>6-16)</sup> であり、常圧 CVD (APCVD) 法の実験<sup>16-22)</sup> は比較的少ない。一方、多結晶シリコンのインゴット製造を目的とした場合には、当然、その総括反応速度が大きな問題となるため、速度の大きな APCVD 法で、成膜速度に注目した研究が行われてきた。<sup>23-32)</sup> 学問的な反応機構自体の研究が報告されるようになったのは、比較的最近のことである。<sup>33-35)</sup>

インゴット製造においては、高シラン反応率の条件下で、熱 CVD プロセスの運転が行われるが、薄膜製造を目的とした LPCVD プロセスでは、一般にシラン反応率は低い。このことは、反応ガス中の水素の分率の違いとして、成膜速度に影響を与えており、既往の LPCVD の文献で報告されている速度式では、高シラン反応率条件での APCVD 法の実験結果を説明できない。このように、常圧 CVD 法によるシランからの多結晶シリコン製造プロセスの解析・設計に必要な、高温での反応速度データの研究は、未だ不十分であり、成膜速度の推算式すら確立していないという問題がある。また、水素分圧が成膜速度に与える影響については、ほとんど発表されておらず、反応機構を理解する上でも、詳細な実験ならびに解析が求められる。

### 0.2.2 熱 CVD 法の数値シミュレーション

現実の CVD 装置では、反応速度そのものに加えて、装置内での物質移動や温度分布が装置性能に大きく影響する。すなわち、成膜速度の分布や製品品質のばらつき、微粉体生成による収率の低下、器壁冷却による熱効率の低下などの問題が生じる可能性がある。このような問題を解決するためには、成長速度の定式化に加えて、熱 CVD 装置の数値シミュレーションが必要となる。熱 CVD プロセスのモデリングに関しては、APCVD に関する研究<sup>16, 28-30, 36-45)</sup>と LPCVD に関する研究<sup>10, 16, 37-39, 46-52)</sup>があり、物質移動と化学反応を考慮したシミュレーションが行われている。シリコンの場合、特殊なものを除けば、LPCVD でも全圧数 Torr 以上の比較的高い圧力で成膜が行われるため、APCVD と LPCVD のモデルに大きな違いがあるわけではないが、後述するように、シリコン熱 CVD に関与する素反応の速度定数には全圧に依存するものが多く、また、APCVD と LPCVD では装置形状が異なることも多いため、全圧による分類がよく用いられている。シミュレーションの中には、反応系を特定しない移動現象論的研究もあるが、<sup>43, 51, 52)</sup>多くのシミュレーションは、シランからのシリコン成長実験との比較を行っている。<sup>10, 16, 28-30, 36-42, 45-50)</sup>

熱 CVD 法の数値シミュレーションにあたって、最も重要なのは、反応速

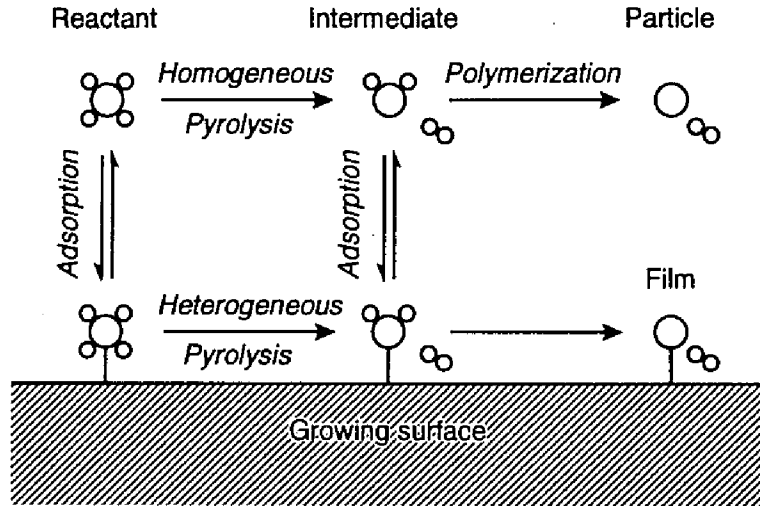


Fig. 0.2: Homogeneous and heterogeneous pyrolyses of silane.

度式の定式化である。熱 CVD 法によるシランからのシリコン成長には、大きく分けて 2 つの反応経路が考えられる。1 つは、気相中でシランが熱分解を受け、生じたシリレン ( $\text{SiH}_2$ ) ラジカルが成長表面に吸着しシリコンを生じる経路で、もうひとつは、シランが直接成長表面に吸着し、表面反応により熱分解される経路である。多様な装置形状についてシミュレーションを行うためには、反応が気相中で起こっているのか、固体表面で起こっているのかを明らかにする必要がある。また、成膜速度分布の計算のためには、それぞれの経路の反応速度の定式化が必要となる。

シランの気相熱分解に関する Purnell and Walsh の研究 (1966 年) 以来、シランの熱分解に関する報告は多く、<sup>53-62)</sup> 熱 CVD 法によるシランからの単結晶シリコン成膜 (シリコンエピタキシー) も、このシランの気相熱分解を経由して起こると通常考えられていた。しかしながら、前述のように、多結晶シリコンインゴットを製造するような条件、すなわち、気相中の水素分率が非常に高い場合には、当然、Eq. (0.3) の逆反応 ( $\text{SiH}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{SiH}_4$ ) の速

度が増し、シランの気相熱分解速度は実質的に低下する。また、全圧が高い場合には、この化学平衡はシラン側に優位となるため、APCVD 法による多結晶シリコンインゴット製造時には、気相での熱分解よりも、表面熱分解が優勢となることが予想される。

初期の研究において、気相熱分解がシランの主たる分解経路であると考えられていたのは、 $\text{SiH}_2$  と  $\text{H}_2$  との反応速度が実際よりも小さく見積もられていたことによる。その後、 $\text{SiH}_2$  の反応<sup>63-68)</sup> や高次シランの反応<sup>64, 69-71)</sup>  $\text{SiH}_2$  などのラジカルの熱力学データ<sup>67, 68, 72, 73)</sup> に関する研究も進んだ。とくに、1985 年の Inoue and Suzuki の研究<sup>66)</sup> 1988 年の Jasinski and Chu の研究<sup>67)</sup> では、 $\text{SiH}_2$  と  $\text{H}_2$  や  $\text{SiH}_4$  との反応速度が精密に実測されており、その結果、 $\text{SiH}_2$  の反応はかなり速度が大きいことが明らかとなった。また、速度データから推算される  $\text{SiH}_2$  の生成熱は、270 kJ/mol となり、Purnell and Walsh の実験データに基づく値 (240 kJ/mol)<sup>64)</sup> よりも、かなり大きいことが示された。これは、新しいデータを用いて計算すると、気相中の  $\text{SiH}_2$  濃度が大幅に減少すること意味しており、 $\text{SiH}_2$  を経由する成膜速度の計算値は、実験値よりもかなり小さくなる。このように、低圧・低水素分圧条件でも、シランの直接表面熱分解の寄与が大きいことがわかりつつあり、このことは、既に Robertson and Gallagher らの報文でも触れられている。<sup>60)</sup> Coltrin *et al.* の熱 CVD 装置の数値シミュレーションに関する報告は、非常に多数の反応速度データが集められていることで知られるが、<sup>38)</sup> 表面反応速度についてはデータの不足が指摘されており、計算には、1967 年に報告された活性化エネルギーの値<sup>74)</sup> を採用しているほどである。シランの表面熱分解の重要性は認識されつつあるが、気相反応データの充実に比べて、表面反応の速度解析は十分に進められていないのが現状である。

一般に、CVD 反応は高速であり、物質移動の影響を受けやすく、完全な反応律速状態を実現するのは困難である。このため、反応速度定数を精密に決定するためには、数値シミュレーションによって、物質移動の影響を定量的に評価し、実験データに含まれるその影響を除去することが必要となる。このため、工業装置のシミュレーションのみならず、研究装置においても熱 CVD

プロセスのモデリングが不可欠であるが、1970年の Eversteyn *et al.* による Stagnant Layer Model<sup>36)</sup> 以来、研究装置における速度解析のための簡便なモデルは見られず、未だ、十分な研究はなされていない。

## 0.3 プラズマ CVD 法による水素化アモルファスシリコンの製造

### 0.3.1 水素化アモルファスシリコン

水素化アモルファスシリコン (a-Si:H) は、安価で光電特性の良い半導体膜として、太陽電池や液晶ディスプレイ用の薄膜トランジスタ (TFT)、光電式コピー機の感光ドラムなどに用いられており、その生産量は年々増加している。

シリコンをアモルファス構造になるように作製すると、構造中に多くの未結合手が形成される。古くから行われてきたガラスの研究によれば、アモルファス構造で内部応力が最小となる最適な配位数は 2.4 だとされている。このため、シリコンのような 4 配位構造の骨格がガラス状構造をとろうとすると、配位数を下げて応力を緩和するために、未結合手が生成されることは避けられない。<sup>75)</sup> 膜中の未結合手はシリコンのバンドギャップ中に局在準位を形成し、半導体としての特性を悪化させる。ところが、シランのグロー放電を用いて作製したアモルファスシリコンでは、欠陥密度が比較的 low、ドーピングによる価電子制御が可能であることが 1975 年に Spear によって報告された。<sup>76)</sup> これは、水素原子が膜中に取り込まれ、未結合手と結合することにより、欠陥密度を減少させているためであった。以後、アモルファスシリコンはグロー放電を利用するプラズマ CVD 法で作製されるようになり、多くの研究が報告され、現在も精力的に研究が行われている。なお、このように水素を含んだアモルファスシリコンのことを水素化アモルファスシリコンと呼び、a-Si:H と略記されている。

a-Si:H 中の結合水素量は、絶対的には、熱脱離や核磁気共鳴 (NMR)、ラザフォード後方散乱 (RBS) などの方法により決定されるが、簡便な赤外線吸収スペクトルから求める方法でも十分な精度で測定することができる。<sup>77-80)</sup> これらの測定によると、a-Si:H 中の結合水素量はシリコン原子に対する比にして、数% から 20% 程度にもなることが知られている。これは、水素を含

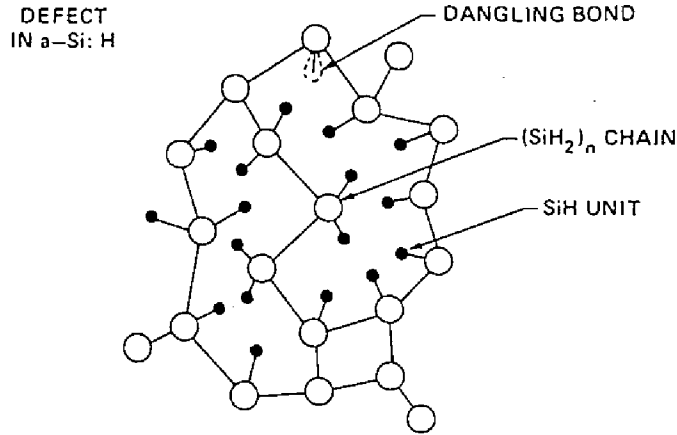


Fig. 0.3: Schematic structure of hydrogenated amorphous silicon.

まなない a-Si 中の欠陥密度に比べてかなり多い。a-Si:H 中の結合水素は、単に化学的に不安定な未結合手を終端しているというだけでなく、むしろ、水素原子を取り込むことにより、構造の自由度を増し、より内部応力の小さい安定した構造を達成する役割を担っているといえる。また、a-Si:H の光学的バンドギャップなどの光学的特性は膜中水素量に大きく影響されるなど、<sup>81, 82)</sup> a-Si:H の構造を考える上で、膜中水素は重要である。

a-Si:H 中の欠陥については、実用上の問題だけでなく学問的な興味も大きく、その実体や挙動については多くの研究が報告されてきた。<sup>75, 83-91)</sup> 中でも、Knights *et al.* は、早くも 1979 年に、膜中の水素原子とシリコン原子の結合形態に注目し、モノヒドライド ( $\equiv\text{SiH}$ ) 型結合の割合が増すと欠陥密度が減少すること、孤立ジヒドライド ( $=\text{SiH}_2$ ) に対して鎖状ジヒドライド ( $-(\text{SiH}_2)_n-$ ) が増すと欠陥密度が増加すること、屈折率が減少すると欠陥密度が増加することを実験的に明らかにし、膜中には、鎖状ジヒドライドに沿って、微少な空隙 (microvoid) が形成されており、その表面に存在する未結合手が a-Si:H の主な欠陥となっている可能性を示唆している。<sup>83)</sup> Fig. 0.3 に Knight *et al.* による a-Si:H の構造の模式図を示す。図に示されるように、ジヒドライド鎖があると、それに沿って空隙が生じることになる。その後の Mahan *et al.* による SAXS (微小角 X 線散乱) の実験などでも、数十 nm



のマイクロボイドの存在が認められ、鎖状ジハイドライド量との相関も確認されている。<sup>85)</sup> プロトンの NMR 測定により、膜中の未結合手の分布が均一ではなく、偏在化していることも知られており、<sup>88-90)</sup> また、マイクロボイド量と光・暗導電率の間の相関関係も報告されている。<sup>91)</sup> a-Si:H の構造としては、このマイクロボイドをともなったランダムネットワークモデルが現在最も有力な説となっている。

上記のように、a-Si:H の膜質を考える上では、膜中の Si-H 結合形態が重要となるが、Si-H 結合の形態については、赤外吸光により同定することができる。<sup>77,92-99)</sup> 通常の膜中に含まれる構造は、ほとんどがモノハイドライド型と鎖状ジハイドライド型である。既に述べたように、膜質との相関からは、鎖状ジハイドライド型は好ましくない構造であり、モノハイドライド型が好ましい構造である。この 2 つ以外にも、トリハイドライド ( $-\text{SiH}_3$ ) やクラスター状モノハイドライド ( $-(\text{SiH})_n-$ ) といった構造もあるが、實際上問題となることは少ない。なお、トリハイドライドやクラスター状モノハイドライドも空隙、未結合手をともないやすく膜質を低下させると考えられる。

プラズマ CVD 法は、真空放電中の高速電子によって、原料分子を分解させる薄膜製造法であり、シランからの a-Si:H の成長の場合、次のように成膜が起こる。まず、高速電子の衝突によって、原料のシラン ( $\text{SiH}_4$ ) 分子が分解し、H や  $\text{SiH}_2$ ,  $\text{SiH}_3$  といったラジカルが生じる。これらのラジカルは基板 (成長表面) へと拡散する間に、さらに周囲の化学種と 2 次的な反応を起こす。その結果、 $\text{Si}_2\text{H}_4$  や  $\text{Si}_2\text{H}_5$  などのラジカル種やジシラン ( $\text{Si}_2\text{H}_6$ ) などの高次分子が生じる。これらが、成長表面に付着し、膜に取り込まれて成膜が進む。膜に取り込まれたラジカル種は、表面近傍で再構成され、過剰な水素が放出される。プラズマ中にはイオン種も存在するが、その濃度はラジカルに比べて  $10^{-4}$  倍以下であり、成膜は主にラジカル種によって進む。また、熱 CVD 法の場合には、シランを原料とする場合がほとんどであったが、プラズマ CVD 法の場合には、成膜速度が小さいため、これを改善する目的で、原料としてジシランを検討している例も多い。<sup>100-102)</sup>

プラズマの発生に用いられる励起源には、直流 (DC)、高周波 (RF)、マイクロ波 (MW) の真空放電があげられる。a-Si:H 製造の場合には、シランが原料に用いられ、高周波を励起源とする、RF プラズマ CVD 法が中心となっており、非常に多数の報文がある。<sup>102-139)</sup> DC プラズマは、生産レベルでは感光ドラムの製造に関する研究しかなく、<sup>140,141)</sup> 主な用途は、プラズマによるシランの分解速度やフラグメンテーションパターンの研究、プラズマ中の化学反応の解析を目的とした基礎的な研究などである。<sup>142-145)</sup> MW プラズマによる a-Si:H 成膜については、マイクロ波放電によって、直接原料ガスを分解する例は少なく、<sup>146,147)</sup> 多くは、水素ガスのみを分解し、プラズマの下流に供給されるシランを水素ラジカルによって分解する方法が取られる。このような方法はリモートプラズマ法と呼ばれ、<sup>147-150)</sup> MW プラズマだけでなく、RF プラズマが用いられることもある。

多結晶シリコンインゴットの製造においては、反応速度や収率、エネルギー効率が重要であり、製品品質としては、純度のみが問題であったのに対し、a-Si:H 膜は、それ自体が最終製品であるために、膜の電気的・光学的特性の維持・向上が、製造プロセスにおける最も重要な問題となる。膜質を決定しているのは、膜の化学的・物理的構造である。そして、膜構造は、成膜前駆体の組成と供給速度ならびに成長表面・固相内での構造の再配列によって決定されていると考えられる。成膜前駆体の組成を決定しているのは、プラズマ-基板間の化学反応であり、固相側の化学反応を支配しているのは基板温度である。良質の膜を得るためにはこれらの素過程の理解が不可欠であると考えられるが、プラズマ CVD 法では、製造条件となるパラメータの種類が多いこともあり、本質に迫る研究が容易でなく、これまでは、これらの外部パラメータと製品膜質との相関を調べることにより、半経験的に膜質の改善が行われてきた。基板温度は固相反応を支配している本質的なパラメータであるため、膜質に与える影響も単純であるが、供給電力や全圧、原料ガス組成といった外部パラメータは、複雑な過程を経て、成膜前駆体組成に影響を与えているため、一つのパラメータを取り上げて、製品膜質との相関を求めても一般性がない。製品膜質を合理的に予測するためには、成膜前駆体組成と

いう本質的なパラメータを取り上げて、外部パラメータの影響を検討する必要がある。

a-Si:H 成長の成膜前駆体に関する研究の最初の例としては、1981 年に発表されたいくつかの論文がある。広瀬らは、 $\text{SiH}^*$  の発光強度と成膜速度の間に相関があることを報告し、<sup>151)</sup> Scott *et al.* は、シランの熱分解により得られる  $\text{SiH}_2$  から化学輸送によりアモルファスシリコンを成膜した際に、プラズマ CVD 法の場合と同様の膜が得られることから、プラズマ CVD 法においても、 $\text{SiH}_2$  から成膜が起こると仮定した。<sup>152)</sup> 一方、Kampas and Griffith は、光化学反応からの類推により、 $\text{SiH}_2$ 、 $\text{SiH}_3$  ラジカルの重要性を仮定し、 $\text{SiH}_3$  は表面未結合手に付着し、 $\text{SiH}_2$  は表面に挿入後、一部  $\text{H}_2$  脱離反応が起こるとして、膜中水素結合量の予測を試みている。<sup>109)</sup> Turban *et al.* は、重水素を用いた実験から、 $\text{SiH}_2$ 、 $\text{SiH}_3$  ラジカルの重要性を指摘している。<sup>108)</sup>

これらの比較的早い時期の仮説は、いずれも現実の一側面のみを取り出したものであった。実際には、プラズマ CVD 法による a-Si:H の成長は複数種類のラジカル種から進む。プラズマ CVD 法では、反応が高温の電子によって起こるために、原料が原子に近いレベルにまで分解され、また高い励起状態が形成されるため、2 次的な反応の結果生じる化学種が非常に多種類に及ぶ。a-Si:H の成膜は、特定のラジカルからだけ起こるのではなく、多種類のラジカルすべてが成膜に関与している。各ラジカルは異なる表面反応速度をもち、通常これは、成長表面へのフラックスに占める成膜確率 (付着率) の形で表わされる。

この 10 年間ほどは、成長表面での成膜種の挙動に関する基礎的な研究や<sup>153-163)</sup> プラズマ中での粉体生成に着目した研究<sup>164-166)</sup> も報告されており、プロセスの理解はかなり進んできた。1986 年になって、Tsai *et al.* は付着率の小さいラジカルから成膜した場合には、良質の膜が得られ、付着率が 1 に近いラジカルから成膜した場合には、質の劣った膜が得られることを見出しており、<sup>117)</sup> 成膜前駆体の種類によって、得られる膜質が異なることもわかっている。実際の成膜過程における成膜前駆体の組成についても研究が進み、

早い例では, Matsuda and Tanaka が, 間接的な方法で,  $\text{SiH}_3$  37%,  $\text{SiH}_2$  43%, Si 20% という値を 1986 年に発表している。<sup>118)</sup> この数値自体は今では受け入れがたいものとなっているが, 複数の成膜前駆体の存在を明らかに示した研究であった。その後の研究は, 成膜前駆体組成は実験条件によって大きく変化することを示しているが, 一般的な低反応率の純シランプラズマの場合には,  $\text{SiH}_3$  が主たる成膜前駆体であることがわかっている。 $\text{SiH}_3$  の付着率についても, 0.1 程度という値が報告され,<sup>157)</sup> さきほどの Tsai *et al.* の結果<sup>117)</sup> とも合致している。一方, 膜質を劣化させる前駆体である高活性ラジカルの正体については,  $\text{SiH}_2$  や  $\text{Si}_2\text{H}_4$  が考えられているが, 未だ確定していない。<sup>158)</sup> このように多種類の成膜前駆体が存在すること, ならびにその種類によって製品膜の構造が変化することが, プラズマ CVD の特徴であり, 熱 CVD と大きく異なる点である。

プラズマ CVD 法で得られる a-Si:H の膜質については, 製造条件の探索をはじめ, 改善が続けられてきた。なかでも, 原料ガスのシランを他のガスで希釈する方法は, 早くから検討されており, 水素<sup>113, 114, 119, 122, 138, 164, 167-175)</sup> やヘリウム,<sup>174-178)</sup> アルゴン,<sup>174-176, 179, 180)</sup> ネオン,<sup>176)</sup> クリプトン,<sup>176)</sup> キセノン<sup>86, 174, 175, 181, 182)</sup> などが検討されてきた。プラズマ CVD の場合には, 希ガスであっても, プラズマ中での励起・脱励起によって, 電子のエネルギー分布を変化させたり, 製品膜中に取り込まれることによって, 膜の特性を変化させたりする。

水素希釈については第 4 章, 第 5 章で詳述するように, 化学反応によって, 成膜前駆体組成を変化させることができ, その効果は, 他の製造条件を最適化するよりも大きいことがわかってきた。水素希釈による膜質改善をもたらしている要因は 2 つあり, 一つが成膜前駆体組成の改善であり, もう一つが膜への水素ラジカル照射による固体側での構造の再配列である。後者を積極的に利用した方法として, 作製中あるいは作製後の膜に水素ラジカルを直接照射する化学アニールという方法も考案されている。<sup>183, 184)</sup> ただし, 水素希釈については基板に流入する水素ラジカルのフラックスが大きすぎると, 膜中で結晶化が起こり, 微結晶シリコン ( $\mu\text{c-Si:H}$ ) が成長することが知られて

いる。 $\mu\text{-Si:H}$  も用途によっては魅力的な材料であり、多くの研究が報告されているが、<sup>125, 137, 167, 185-191)</sup>  $\text{a-Si:H}$  を得るためにはこの微結晶化を避ける必要がある。微結晶化を避けた条件でも、水素希釈には膜質の改善効果が認められ、これは主に、成膜前駆体組成の改善によるものと考えられる。このように、水素希釈による膜質改善に関する研究は多いが、水素の添加がどのように成膜前駆体を変化させているかについては未だ明らかでない。

$\text{a-Si:H}$  の品質を改善する他の方法として、膜をプラズマの外部で成長させる方法がある。Matsuda and Tanaka は、2 枚の平行平板電極の間にメッシュ電極を挿入した 3 電極型反応器を用いて、基板をプラズマから分離し、プラズマ-基板間距離を変化させることによって、成長表面近傍のラジカル組成を変化させうることを報告している<sup>118)</sup>。また、Yokota *et al.* は、プラズマ-基板間距離によって、得られる膜の光導電率と暗導電率が、特徴的な変化を示すことを報告している。<sup>132)</sup>

このように、プラズマ CVD 法による  $\text{a-Si:H}$  製造については、多くの研究が行われているにもかかわらず、経験的な手法が大勢を占め、体系的な検討は未だ不十分である。プロセスの合理的な最適化のためには、成膜前駆体組成などの膜質決定機構において本質的なパラメータを用いた体系的な研究方法の確立が望まれる。

### 0.3.2 プラズマ CVD 法の数値シミュレーション

プラズマ CVD 法による  $\text{a-Si:H}$  製造プロセスの最適化は、従来、経験的手法で行われてきた。プラズマ CVD プロセスは多くの操作因子があるため、非常に多くの実験が必要となり、多くの報文を生む結果となった。太陽電池の低コスト化や、液晶ディスプレイの大型化などの要求から、プラズマ CVD 法  $\text{a-Si:H}$  製造プロセスは、大型化の一途をたどり、現在では、装置の新設コストは膨大な額となっており、実機を設置してから、製造条件を探索し、装置の修整を行うような経験的手法の適用はコスト面でも許されなくなっている。このため、数値シミュレーションによる装置設計に寄せられる期待は大

きい。

しかしながら、プラズマ CVD 法のモデリングについては、研究報告はあまり多くなく、<sup>116, 131, 192-198)</sup> 橘ら、<sup>116, 192, 198)</sup> 結城ら、<sup>131)</sup> Kushner *et al.*<sup>194, 196, 197)</sup> が、いくつかの論文を発表している程度である。既に述べたように、プラズマ CVD 装置内には、シランから生じる多様なラジカル種が存在する。これらの化学種相互の化学反応の数もかなり多い。このことが、プラズマ CVD プロセスの数値シミュレーションを煩雑なものにしており、また、シミュレーションに必要な基礎データが不足する要因となっている。しかしながら、多くの化学種・素反応の中で、主要な役割を果たしているものは、限られているはずである。例えば、Table 0.1 に示す主要なラジカル種の生成熱をみれば、 $\text{SiH}_3$  や  $\text{SiH}_2$  といったラジカルに比べて、 $\text{Si}$  や  $\text{Si}_2$ 、 $\text{Si}_2\text{H}$ 、 $\text{Si}_2\text{H}_2$ 、 $\text{Si}_2\text{H}_3$  といったラジカル種は、非常に生成熱が大きく、不安定な化学種であることがわかる。これは、数値モデルの構築にあたって、これらのラジカル種は無視できる可能性を示している。実際、前節で述べた実験に関する報文でも、これらの不安定ラジカルが検出されたり、主たる成膜前駆体として議論されたことはない。不完全ではあるが、多様な化学種に対する熱力学データは、実験、理論の両面から充実してきている。一方、素反応に関しては、多くの速度定数が測定されているが、反応機構が複雑であり、このような簡略化は未だ容易ではない。

プラズマ CVD プロセスの素反応としては、まずプラズマ分解反応があり、DC プラズマを用いた基礎的な研究から、<sup>142-145)</sup> RF プラズマを用いた実際の系に近い条件での研究まで、<sup>168, 195, 200-203)</sup> 多くの報文がある。次いで、プラズマ分解で生じたラジカルは、2 次的な反応を起こす。例えば、プラズマ中で生じた水素ラジカルは、シランと反応して分解させる。また、 $\text{SiH}_3$  ラジカルは不均化反応を起こし、 $\text{SiH}_2$  ラジカルは多くの化学種に対して挿入反応を起こす。熱 CVD 法の場合には、成膜に関与する分子種としてはシランだけを考慮すればよかったが、プラズマ CVD プロセスでは、高次シランの濃度もシランの 1/10 程度あり、無視することはできない。<sup>61, 62, 124)</sup> このため、水素ラジカルとシランとの反応速度に関する研究だけでなく、<sup>71, 114, 204-206)</sup> 水素ラジカル

Table 0.1: Heats of formation for  $\text{Si}_m\text{H}_n$  species.

Species	$\Delta H_{f,298}$ [kJ/mol]
H	218 <sup>73)</sup>
Si	451 <sup>73)</sup>
SiH	385 <sup>72)</sup>
SiH <sub>2</sub>	288 <sup>72)</sup> , 270±8 <sup>67)</sup>
SiH <sub>3</sub>	200 <sup>72)</sup>
SiH <sub>4</sub>	34 <sup>73)</sup>
Si <sub>2</sub>	590±13 <sup>73)</sup>
Si <sub>2</sub> H	604±13 <sup>73)</sup>
Si <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	437±21 <sup>73)</sup>
Si <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	443±13 <sup>73)</sup>
H <sub>3</sub> SiSiH	337±13 <sup>73)</sup> , 312±8 <sup>199)</sup>
H <sub>2</sub> Si=SiH <sub>2</sub>	239±42 <sup>73)</sup> , ≤ 264 <sup>199)</sup>
Si <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	233±13 <sup>73)</sup>
Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	80.0±1 <sup>73)</sup>
Si <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	119±13 <sup>73)</sup>

と高次シランとの反応速度に関する研究も積極的に行われている。<sup>71,114,207)</sup> 水素ラジカル以外では、 $\text{SiH}_3$  に関する研究や、<sup>65,199,207-209)</sup>  $\text{SiH}_2$  に関する研究、<sup>59,62-67,72,114,199,210)</sup>  $\text{SiH}$  に関する研究、<sup>211)</sup>  $\text{Si}$  ラジカルに関する研究、<sup>212)</sup>  $\text{Si}_2\text{H}_n$  に関する研究<sup>73,199,213)</sup> など、精力的な研究が行われてきている。また、 $\text{SiH}_3$ <sup>161,214)</sup> や水素ラジカル<sup>215-218)</sup> については、表面反応についての研究も進んでいる。

また実際の成膜プロセス中での、化学種の濃度分布についても、種々の方法で測定が行われている。反応場の攪乱をできるだけ避けるため、分光学的な方法が用いられることが多い。例えば、発光分光法 (OES) による  $\text{SiH}$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}$  の励起種の測定、<sup>102,108,110,112,115,219)</sup> や吸光分光法 (OAS) による  $\text{SiH}_2$  の測定、<sup>220,221)</sup> コヒーレント反ストークスマン分光法 (CARS) による  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{H}_2$  の測定、<sup>115,222,223)</sup> レーザー誘起蛍光法 (LIF) による  $\text{SiH}$ ,  $\text{Si}$  の測定<sup>115,120,224,225)</sup> ならびに  $\text{SiH}_2$  の測定、<sup>226,227)</sup>  $\text{H}$  の絶対濃度測定、<sup>228)</sup> などが報告されている。質量分析法 (MS) も、主にイオン種の測定に用いられている。<sup>107,229-231)</sup> MS による中性種測定も報告されているが、<sup>232,233)</sup> 測定が困難で、精度にも難があるため、あまり用いられていない。プラズマ CVD 法で a-Si:H を作製する際の主たる成膜前駆体である  $\text{SiH}_3$  については、測定が容易ではなかったが、1986年に Yamada and Hirota によって、赤外線ダイオードレーザーを用いた吸光法 (IRLAS) による  $\text{SiH}_3$  ラジカルの検出が報告され<sup>234)</sup>、その後、Itabashi *et al.* によって、絶対濃度測定が報告された。<sup>209,235-237)</sup> 実験の成膜速度を説明するのに十分な濃度をもつことが確認されている。

シランからのシリコン製造は、電子産業において最も重要なプロセスであるため、このように多くの研究が行われ、基礎データが整備されてきた。シミュレーションに関しては、シランのプラズマ分解による 1 次生成物の検討程度しかできておらず、高次シランの分解については、未だデータが不足していたり、また、 $\text{SiH}_3$  の不均化反応や、 $\text{SiH}_3$  と高次ラジカルとの反応、 $\text{Si}_2\text{H}_4$  の反応などについては、未だ完全な情報が集められているとはいえないが、現状のデータを用いて、プラズマ CVD プロセスのシミュレーションを行うこ



とは可能であり、合理的な装置設計、膜質改善に重要な情報を与えることができる。また、プラズマ中の多種の化学種を測定するためには、多種類の測定法を併用せねばならず、実験的な困難が付きまとう。とくに基板近傍という局所での組成分析には適用が困難な方法も多い。数値シミュレーションにより、プラズマプロセス中に存在する化学種を予測し、製造条件と各化学種の濃度ならびに成膜前駆体組成を推定できれば、実測データを補完し、プラズマ CVD プロセスの理解を進めることができる。このように、装置設計のためのみならず、プラズマ CVD プロセスの解析のためにも数値シミュレーションは重要である。既に述べたように、プロセスならびにモデルの複雑さが、シミュレーションを用いた研究の障害となっており、反応工学的検討により、主要な素反応を抽出し、モデルを簡略化することが望まれる。

## 0.4 本研究の目的と内容

これまで述べてきたように、CVD プロセスは、工業的に非常に重要な反応プロセスであるが、逆に工業的重要性のゆえに、応用研究が先行し、プロセスの設計・運転は経験的な法則に基づいて行われているのが現状である。合理的な装置設計と操作条件の最適化には、反応工学的な解析と体系化が不可欠である。

本研究では、まず(1) 熱 CVD 法によるシランからの多結晶シリコン成長反応の速度解析と、熱 CVD 装置の数値シミュレーションモデルの提出を行う。そして、(2) プラズマ CVD 法によるシランからの水素化アモルファスシリコン成長における膜質決定機構の実験的検討とプラズマ CVD プロセスの数値シミュレーションによる解析を行う。

本論文は 2 編、5 章よりなっている。第 I 編は、熱 CVD 法による多結晶シリコン製造に関する研究である。

第 1 章では、棒状基板型熱 CVD 反応器を用いたシランからの多結晶シリコン成長の速度解析を行う。工業装置をモデル化した小型装置を用いて、実

際の製造条件に近い状態で成膜実験を行うとともに、数値シミュレーションにより、高温条件下での、物質移動の影響を排した正確な反応速度定数を求めること、ならびに実際に多結晶シリコンインゴットの製造が行われているような高水素濃度・高温条件下で適用できる成膜速度式を提出することを目的とする。

第2章では、シランの熱分解反応機構を検討する。多結晶シリコンインゴットの製造が行われているような水素濃度が高い条件では、シランの気相熱分解は抑制され、シランの直接表面熱分解により、成膜が進むことを、実験結果と既往の報告から明らかにする。シランの気相熱分解が、水素の存在によって抑制されることは容易に想像されるが、本章では、表面熱分解における水素の成膜速度への影響を実験的に検討する。その結果、シランの表面熱分解も、水素の存在により阻害されることを示し、その影響を定式化するとともに、これを説明する表面反応モデルを提案する。

第3章では、本研究で用いる棒状基板型 CVD 反応器を数値的に表現する数学モデルを検討する。装置内のガスの流れを完全発達層流であると仮定したモデルと、さらに半径方向の物質移動を境膜物質移動で近似したモデルの2種類を示し、第1章で用いた Navier-Stokes モデルとの比較を行う。それにより、本研究における実験が、ほとんど反応律速条件を達成していることを示すとともに、CVD 反応のような高速の反応の速度解析には適切な実験装置を用いるだけでなく、数値シミュレーションが不可欠であることを示す。

第II編は、RF プラズマ CVD 法による水素化アモルファスシリコン製造に関する研究である。

第4章では、RF プラズマ CVD 法による水素化アモルファスシリコン製造における成膜条件と膜質の関係を成膜前駆体組成という観点から整理するために、プラズマと基板の分離と原料の水素希釈という2つの手法で成膜前駆体となる化学種の組成を変化させて実験を行い、それにとりまう製品 a-Si:H 膜の構造変化や電氣的・光学的特性の変化を検討する。

第5章では、プラズマ CVD 反応器内の反応の数値シミュレーションを行うことにより、プラズマ-基板間距離ならびに水素希釈が、成膜前駆体組成に与える影響を検討し、第4章で得られた実験結果を、成膜前駆体組成の観点から検討する。また、計算結果を基に、プラズマ CVD プロセス中で主要な役割を担っている化学種と素反応を明らかにし、 $\alpha$ -Si:H 膜質の改善のためには、どのような方法を採用するのが合理的であるのかを明らかにする。

## 0.5 引用文献

- 1) Brit. Patent 1040709 (1966).
- 2) U. S. Patent 4150168 (1979).
- 3) U. S. Patent 4092446 (1978).
- 4) S. K. Iya: *Proc. Flat Plate Solar Array Project Work Shop*, DOE/JPL, p. 153 (1986).
- 5) T. Kojima, H. Hiroha, K. Iwata and T. Furusawa: *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **16**, 498–506 (1990) [in Japanese].
- 6) R. F. C. Farrow: *J. Electrochem. Soc.*, **121**, 899–907 (1974).
- 7) M. J.-P. Duchemin, M. M. Bonnet and M. F. Koelsch: *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 637–644 (1978).
- 8) C. H. J. van den Brekel and L. J. M. Bollen: *J. Cryst. Growth*, **54**, 310–322 (1981).
- 9) W. A. P. Claassen, J. Bloem, W. G. J. N. Valkenburg and C. H. J. van den Brekel: *J. Cryst. Growth*, **57**, 259–266 (1982).
- 10) T. E. Wilke, K. A. Turner and C. G. Takoudis: *Chem. Eng. Sci.*, **41**, 643–650 (1986).
- 11) B. A. Scott, R. D. Estes and J. M. Jasinski: *J. Chem. Phys.*, **89**, 2544–2549 (1988).
- 12) B. A. Scott and R. D. Estes: *Appl. Phys. Lett.*, **55**, 1005–1007 (1989).
- 13) J. H. Comfort and R. Reif: *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 2386–2398 (1989).
- 14) S. M. Gates and S. K. Kulkarni: *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 2963–2965 (1991).
- 15) C. A. Dimitriadis, J. Stoemenos, P. A. Coxon, S. Friligkos, J. Antonopoulos and N. A. Economou: *J. Appl. Phys.*, **73**, 8402–8411 (1993).
- 16) B. S. Meyerson, B. A. Scott and R. Tsui: *Chemtronics*, **1**, 150–155 (1986).
- 17) Y. S. Chiang and D. Richman: *Mettallurg. Trans.*, **2**, 743–746 (1974).
- 18) A. M. Beers, H. T. J. M. Hintzen, H. G. Schaeken and J. Bloem: *J. Cryst. Growth*, **64**, 563–571 (1983).
- 19) C. J. Giunta, R. J. McCurdy, J. D. Chapple-Sokol and R. G. Gordon: *J. Appl. Phys.*, **67**, 1062–1075 (1990).
- 20) J. Bloem and W. A. P. Claassen: *J. Cryst. Growth*, **49**, 435–444 (1980).
- 21) W. A. P. Claassen and J. Bloem: *J. Cryst. Growth*, **51**, 443–452 (1981).
- 22) P. D. Agnello, T. O. Sedgwick and J. Cotte: *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 2703–2709 (1993).
- 23) J. Y. W. Seto: *J. Electrochem. Soc.*, **122**, 701–706 (1975).
- 24) S. K. Iya, R. N. Flagella and F. S. DiPaolo: *J. Electrochem. Soc.*, **129**, 1531–1535 (1982).

- 25) T. Furusawa, T. Kojima and H. Hiroha: *Chem. Eng. Sci.*, **43**, 2037-2042 (1988).
- 26) K. Y. Li, S. H. Peng and T. C. Ho: *AIChE Symp. Ser.*, **85**(270), 77-82 (1989).
- 27) T. Kojima, K. Usui and T. Furusawa: *J. Chem. Eng. Japan*, **22**, 683-686 (1990).
- 28) T. Kojima, K. Iwata and T. Furusawa: *J. Chem. Eng. Japan*, **22**, 677-683 (1990).
- 29) K. Hashimoto, K. Miura, T. Masuda, M. Toma, H. Sawai and M. Kawase: *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 1000-1007 (1990).
- 30) K. Hashimoto, K. Miura, T. Masuda, M. Toma, H. Sawai and M. Kawase: *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **16**, 438-446 (1990) [in Japanese].
- 31) T. Kojima and O. Morisawa: *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **16**, 686-693 (1990) [in Japanese].
- 32) B. Caussat, M. Hemati and J.-P. Couderc: *Chem. Eng. Sci.* **50**, 3615-3624 (1995).
- 33) S. M. Gates, C. M. Greenlief, D. B. Beach and R. R. Kunz: *Chem. Phys. Lett.*, **154**, 505-510 (1989).
- 34) S. M. Gates and S. K. Kulkarni: *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 53-55 (1992).
- 35) M. Tao: *Thin Solid Films*, **223**, 201-211 (1993).
- 36) F. C. Eversteyn, P. J. W. Severin, C. H. J. van den Brekel and H. L. Peek: *J. Electrochem. Soc.: Solid State Sci.*, **117**, 925-931 (1970).
- 37) M. Coltrin, R. J. Kee and J. A. Miller: *J. Electrochem. Soc.*, **131**, 425-434 (1984).
- 38) M. Coltrin, R. J. Kee and J. A. Miller: *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 1206-1213 (1986).
- 39) A. Yuuki, Y. Matsui and K. Tachibana: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**, 747-754 (1987).
- 40) H. K. Moffat and K. F. Jensen: *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 459-471 (1988).
- 41) M. E. Coltrin, R. J. Kee and G. H. Evans: *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 819-829 (1988).
- 42) W. G. Breiland and M. E. Coltrin: *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 2313-2319 (1990).
- 43) H. J. Oh, S. W. Rhee and I. S. Kang: *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 1714-1720 (1992).
- 44) L. Yang and B. Farouk: *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 2666-2673 (1992).
- 45) B. Caussat, M. Hemati and J. P. Couderc: *Chem. Eng. Sci.*, **50**, 3625-3635 (1995).

- 46) A. E. T. Kuiper, C. J. H. van den Brekel, J. de Groot and G. W. Veltkamp: *J. Electrochem. Soc.*, **129**, 2288–2291 (1982).
- 47) K. F. Jensen and D. B. Graves: *J. Electrochem. Soc.: Solid-State Sci. Technol.*, **130**, 1950–1957 (1983).
- 48) K. F. Roenigk and K. F. Jensen: *J. Electrochem. Soc.: Solid-State Sci. Technol.*, **132**, 448–454 (1985).
- 49) J. P. Denton, T. E. Wilke, G. W. Neudeck and C. G. Takoudis: *Proc. World Congress III of Chem. Eng.*, Tokyo, 1986, 5a-154, p. 294 (1986).
- 50) G. Peev, L. Zambov and Y. Yanakiev: *J. Cryst. Growth*, **106**, 377–386 (1990).
- 51) P. Duverneuil and J.-P. Couderc: *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 296–304 (1992).
- 52) C. Azzaro, P. Duverneuil and J.-P. Couderc: *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 305–312 (1992).
- 53) J. H. Purnell and R. Walsh: *Proc. Roy. Soc. (Lond.)*, **A293**, 543–561 (1966).
- 54) M. A. Ring, M. J. Puentes and H. E. O’Neal: *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 4845–4848 (1970).
- 55) C. G. Newman, H. E. O’Neal, M. A. Ring, F. Leska and N. Shipley: *Int. J. Chem. Kinet.*, **11**, 1167–1182 (1979).
- 56) R. Robertson, D. Hils and A. Gallagher: *Chem. Phys. Lett.*, **103**, 397–404 (1984).
- 57) H. E. O’Neal and M. A. Ring: *Chem. Phys. Lett.*, **107**, 442–449 (1984).
- 58) J. H. Purnell and R. Walsh: *Chem. Phys. Lett.*, **110**, 330–334 (1984).
- 59) R. T. White, R. L. Espino-Rios, D. S. Rogers, M. A. Ring and H. E. O’Neal: *Int. J. Chem. Kinet.*, **17**, 1029–1065 (1985).
- 60) R. Robertson and A. Gallagher: *J. Chem. Phys.*, **85**, 3623–3630 (1986).
- 61) P. W. Morrison, Jr. and J. A. Reimer: *AIChE J.*, **35**, 793–802 (1989).
- 62) H. K. Moffat, K. F. Jensen and R. W. Carr: *J. Phys. Chem.*, **95**, 145–154 (1991).
- 63) M. Bowrey and J. H. Purnell: *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 2594–2595 (1970).
- 64) M. Bowrey and J. H. Purnell: *Proc. Roy. Soc. (Lond.)*, **A321**, 341–359 (1971).
- 65) P. John and J. H. Purnell: *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **69**, 1455–1461 (1973).
- 66) G. Inoue and M. Suzuki: *Chem. Phys. Lett.*, **122**, 361–364 (1985).
- 67) J. M. Jasinski and J. O. Chu: *J. Chem. Phys.*, **88**, 1678–1687 (1988).
- 68) S. Koseki and A. Ishitani: *Oyo Butsuri*, **59**, 1014–1026 (1990) [in Japanese].
- 69) E. M. Tebben and M. A. Ring: *Inorg. Chem.*, **8**, 1787–1789 (1969).
- 70) G. Olbrich, P. Potzinger, B. Reimann and R. Walsh: *Organometallics*, **3**, 1267–1272 (1984).

- 71) L. Fabry, P. Potzinger, B. Reimann, A. Ritter and H. P. Steenbergen: *Organometallics*, **5**, 1231–1235 (1986).
- 72) P. Ho, M. E. Coltrin, J. S. Binkley and C. F. Melius: *J. Phys. Chem.*, **89**, 4647–4657 (1985).
- 73) P. Ho, M. E. Coltrin, J. S. Binkley and C. F. Melius: *J. Phys. Chem.*, **90**, 3399–3406 (1986).
- 74) B. A. Joyce, R. R. Bradley and G. R. Booker: *Philos. Mag.*, **15**, 1167 (1967).
- 75) T. Shimizu: *J. Non-Cryst. Solids*, **59&60**, 117–124 (1983).
- 76) W. E. Spear and P. G. LeComber: *Solid State Commun.*, **17**, 1193– (1975).
- 77) H. Shanks, C. J. Fang, L. Ley, M. Cardona, F. J. Demond and S. Kalbitzer: *phys. stat. sol.*, (b)**100**, 43–56 (1980).
- 78) C. J. Fang, K. J. Gruntz, L. Ley and M. Cardona: *J. Non-Cryst. Solids*, **35&36**, 255–260 (1990).
- 79) A. A. Langford, M. L. Fleet, B. P. Nelson and W. A. Lanford and N. Maley: *Phys. Rev. B*, **45**, 13367–13377 (1992).
- 80) F. Gaspari, S. K. O’Leary and S. Zukotynski: *J. Non-Cryst. Solids*, **155**, 149–154 (1993).
- 81) J. Perrin, I. Solomon, J. Fontenille and E. Ligeon: *Thin Solid Films*, **62**, 327–336 (1979).
- 82) F. Zhu and J. Singh: *J. Appl. Phys.*, **73**, 4709–4711 (1993).
- 83) J. C. Knights, G. Lucovsky and R. J. Nemanich: *J. Non-Cryst. Solids*, **32**, 393–403 (1979).
- 84) J. C. Knights: *Proc. 10th Conf. Solid State Devices*, Tokyo, 1978; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **18**, Suppl. 18-1, 101–108 (1979).
- 85) A. H. Mahan, D. L. Williamson, B. P. Nelson and R. S. Crandall: *Solar Cells*, **27**, 465–476 (1989).
- 86) S. Muramatsu, S. Matsubara, T. Watanabe, T. Shimada, T. Kamiyama, K. Suzuki and A. Matsuda: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, L2006–L2008 (1991).
- 87) N. Hata and S. Wagner: *J. Appl. Phys.*, **72**, 2857–2872 (1992).
- 88) M. K. Cheung and M. A. Petrich: *Phys. Rev. B*, **45**, 9006–9014 (1992).
- 89) J. Isoya, S. Yamasaki, H. Okushi, A. Matsuda and K. Tanaka: *Phys. Rev. B*, **47**, 7013–7024 (1993).
- 90) H. Yokomichi and K. Morigaki: *Solid State Commun.*, **85**, 759–761 (1993).
- 91) R. M. A. Dawson, C. M. Fortmann, M. Gunes, Y. M. Li, S. S. Nag, R. W. Collins and C. R. Wronski: *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 955–957 (1993).
- 92) M. H. Brodsky, M. Cardona and J. J. Cuomo: *Phys. Rev. B*, **16**, 3556–3571 (1977).

- 93) G. Lucovsky, R. J. Nemanich and J. C. Knights: *Phys. Rev. B*, **19**, 2064–2073 (1979).
- 94) G. Lucovsky: *Solid State Commun.*, **29**, 571–576 (1979).
- 95) M. Cardona: *phys. stat. sol.*, **B118**, 463–481 (1983).
- 96) B. Drevillon and R. Benferhat: *J. Appl. Phys.*, **63**, 5088–5091 (1988).
- 97) M. Katiyar, G. F. Feng, J. R. Abelson and N. Maley: *Amorphous Silicon Technology 1991; Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **219**, 295–300 (1991).
- 98) G. Lucovsky: *J. Non-Cryst. Solids*, **141**, 241–256 (1992).
- 99) M. B. Tzolov, N. V. Tzenov and D. I. Dimova-Malinovska: *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **26**, 111–118 (1993).
- 100) O. Kuboi, M. Hashimoto, Y. Yatsurugi, H. Nagai, M. Aratani, M. Yanokura, S. Hayashi, I. Kohno and T. Nozaki: *Appl. Phys. Lett.*, **45**, 543–545 (1984).
- 101) H. Shin, M. Hashimoto, K. Okamoto, S. Miyazaki and M. Hirose: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, 3081–3084 (1993).
- 102) A. Matsuda, T. Kaga, H. Tanaka, L. Malhotra and K. Tanaka: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **22**, L115–L117 (1983).
- 103) W. E. Spear: *Adv. Phys.*, **26**, 811–845 (1977).
- 104) P. J. Zanzucchi, C. R. Wronski and D. E. Carlson: *J. Appl. Phys.*, **48**, 5227–5236 (1977).
- 105) M. H. Brodsky: *Thin Solid Films*, **50**, 57–67 (1978).
- 106) K. Tanaka, K. Nakagawa, A. Matsuda, M. Matsumura, H. Yamamoto and S. Yamasaki: *Proc. of 12th Conf. on Solid*, Tokyo, 1980, 267–273 (1980); *Jpn. J. Appl. Phys. Suppl.*, **20-1**, 267–273 (1980).
- 107) G. Turban, Y. Catherine and B. Grolleau: *Thin Solid Films*, **67**, 309–320 (1980).
- 108) G. Turban, Y. Catherine and B. Grolleau: *Thin Solid Films*, **77**, 287–300 (1981).
- 109) F. J. Kampas and R. W. Griffith: *Appl. Phys. Lett.*, **39**, 407–409 (1981).
- 110) A. Matsuda and K. Tanaka: *Thin Solid Films*, **92**, 171–187 (1982).
- 111) B. Drevillon, J. Huc and N. Boussarssar: *J. Non-Cryst. Solids*, **59&60**, 735–738 (1983).
- 112) S. Hotta, H. Okamoto and Y. Hamakawa: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **22**, L562–L564 (1983).
- 113) Y. Yatsurugi, O. Kuboi, M. Hashimoto, H. Nagai, M. Aratani, M. Yanokura, I. Kohno and T. Nozaki: *Appl. Phys. Lett.*, **44**, 246–248 (1984).
- 114) P. E. Vanier, F. J. Kampas, R. R. Corderman and G. Rajeswaran: *J. Appl. Phys.*, **56**, 1812–1820 (1984).
- 115) N. Hata and K. Tanaka: *J. Non-Cryst. Solids*, **77&78**, 777–780 (1985).



- 116) K. Tachibana, T. Okuyama, H. Harima and Y. Urano: *Proc. 7th Int. Symp. Plasma Chem.*, Eindhoven, July 1985, 588-593 (1985).
- 117) C. C. Tsai, J. C. Knights, G. Chang and B. Wacker: *J. Appl. Phys.*, **59**, 2998-3001 (1986).
- 118) A. Matsuda and K. Tanaka: *J. Appl. Phys.*, **60**, 2351-2356 (1986).
- 119) F. J. Kampas and M. J. Kushner: *IEEE Trans.*, **PS-14**, 173-178 (1986).
- 120) Y. Matsumi, T. Hayashi, H. Yoshikawa and S. Komiya: *J. Vac. Sci. Technol.*, **A4**, 1786-1790 (1986).
- 121) M. J. Kushner: *J. Appl. Phys.*, **62**, 2803-2811 (1987).
- 122) N. Shibata, K. Fukuda, H. Ohtoshi, J. Hanna, S. Oda and I. Shimizu: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **95**, 225-235 (1987).
- 123) A. Gallagher: *J. Appl. Phys.*, **63**, 2406-2413 (1988).
- 124) M. Heintze and S. Veprek: *Appl. Phys. Lett.*, **54**, 1320-1322 (1989).
- 125) C. C. Tsai, G. B. Anderson, R. Thompson and B. Wacker: *J. Non-Cryst. Solids*, **114**, 151-153 (1989).
- 126) P. Roca i Cabarrocas, J. Z. Liu, H. R. Park, A. Maruyama and S. Wagner: *J. Non-Cryst. Solids*, **114**, 190-192 (1989).
- 127) A. Yuuki, Y. Matsui and K. Tachibana: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**, 212-218 (1989).
- 128) D. A. Doughty and A. Gallagher: *J. Appl. Phys.*, **67**, 139-145 (1990).
- 129) J. R. Doyle, D. A. Doughty and A. Gallagher: *J. Appl. Phys.*, **68**, 4375-4384 (1990).
- 130) E. Bertran, J. L. Andujar, A. Cannillas, C. Roch, J. Serra and G. Sardin: *Thin Solid Films*, **205**, 140-145 (1991).
- 131) A. Yuuki, T. Kawahara and Y. Matsui: *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **17**, 758-767 (1991) [in Japanese].
- 132) K. Yokota, M. Takada, Y. Ohno and S. Katayama: *J. Appl. Phys.*, **72**, 1188-1190 (1992).
- 133) G. Ganguly and A. Matsuda: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, L1269-L1271 (1992).
- 134) P. Roca i Cabarrocas, Y. Bouizem and M. L. Theye: *Philos. Mag. B*, **65**, 1025-1040 (1992).
- 135) Y. Hishikawa, S. Tsuda, K. Wakisaka and Y. Kuwano: *J. Appl. Phys.*, **73**, 4227-4231 (1993).
- 136) P. W. Morrison, Jr. and J. R. Haigis: *J. Vac. Sci. Technol.*, **A11**, 490-502 (1993).
- 137) M. S. Aida and K. Mirouh: *Phys. Stat. Solid.*, **A136**, K31-K33 (1993).
- 138) M. Kawase, T. Masuda, M. Nagashima, T. Maki, Y. Miyamoto, K. Hashimoto: *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, 3830-3836 (1994).

- 139) P. Hess: *J. Vac. Sci. Technol. B*, **10**, 239-247 (1992).
- 140) Y. Yamaguchi: *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **16**, 605-612 (1990) [in Japanese].
- 141) Y. Yamaguchi and T. Makabe: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, L1291-L1294 (1992).
- 142) G. Nolet: *J. Electrochem. Soc.*, **122**, 1030-1034 (1975).
- 143) J. Perrin and J. P. M. Schmitt: *Chem. Phys.*, **67**, 167-176 (1982).
- 144) J. P. M. Schmitt: *J. Non-Cryst. Solids*, **59&60**, 649-658 (1983).
- 145) P. A. Longeway, R. D. Estes and H. A. Weakliem: *J. Phys. Chem.*, **88**, 73-77 (1984).
- 146) K. Yokota, T. Sugahara, K. Kinoshita, S. Tamura and S. Katayama: *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 525-529 (1993).
- 147) T. Watanabe, M. Tanaka, K. Azuma, M. Nakatani, T. Sonobe and T. Shimada: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**, 1215-1218 (1987).
- 148) G. N. Parsons, D. V. Tsu, G. Lucovsky: *Amorphous Silicon Technology 1988; Mat. Res. Soc. Proc.*, **118**, 37-42 (1988).
- 149) N. M. Johnson, J. Walker, C. M. Doland, K. Winer and R. A. Street: *Amorphous Silicon Technology 1989; Mat. Res. Soc. Proc.*, **149**, 39-43 (1989).
- 150) N. M. Johnson, P. V. Santos, C. E. Nebel, W. B. Jackson, R. A. Street, K. S. Stevens and J. Walker: *J. Non-Cryst. Solids*, **137&138**, 241-245 (1992).
- 151) M. Hirose and T. Hamazaki: *Oyo Butsuri*, **52**, 657-666 (1981).
- 152) B. A. Scott, R. M. Plecenik and E. E. Simonyi: *Appl. Phys. Lett.*, **39**, 73-75 (1981).
- 153) J. Perrin and T. Broekhuizen: *Appl. Phys. Lett.*, **50**, 433-435 (1987).
- 154) A. M. Antoine and B. Drevillon: *J. Appl. Phys.*, **63**, 360-367 (1988).
- 155) J. Perrin, Y. Takeda, N. Hirano, Y. Takeuchi and A. Matsuda: *Surf. Sci.*, **210**, 114-128 (1989).
- 156) Y. Toyoshima, K. Arai, A. Matsuda and K. Tanaka: *Appl. Phys. Lett.*, **56**, 1540-1542 (1990).
- 157) A. Matsuda, K. Nomoto, Y. Takeuchi, A. Suzuki, A. Yuuki and J. Perrin: *Surf. Sci.*, **227**, 50-56 (1990).
- 158) J.-L. Guizot, K. Nomoto and A. Matsuda: *Surf. Sci.*, **244**, 22-38 (1991).
- 159) J. P. Kleider, C. Longeaud P. Roca i Cabarrocas: *J. Appl. Phys.*, **72**, 4727-4731 (1992).
- 160) J. R. Abelson: *Appl. Phys. A*, **56**, 493-512 (1993).
- 161) M. Kawasaki and Y. Kawaguchi: *Appl. Phys. Lett.*, **62**, 3099-3101 (1993).
- 162) M. Katiyar, G. F. Feng, Y. H. Yang, J. R. Abelson and N. Maley: *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 461-463 (1993).

- 163) K. Ikuta, Y. Toyoshima, S. Yamasaki, A. Matsuda and K. Tanaka: *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, L379-L381 (1995).
- 164) R. Banerjee, S. N. Sharma, S. Chattopadhyay, A. K. Batayal and A. K. Barua: *J. Appl. Phys.*, **74**, 4540-4545 (1993).
- 165) S. Veprek, O. Ambacher, W. Rieger, K. Schopper and M. G. J. Veprek-Heijman: *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **297**, 13-18 (1993).
- 166) T. Fukuzawa, H. Kawasaki, M. Shiratani and Y. Watanabe: *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, 4212-4215 (1994).
- 167) J. Shirafuji, S. Nagata and M. Kuwagaki: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **25**, 336-344 (1986).
- 168) M. Capitelli, C. Gorse, R. Winkler and J. Wilhelm: *Plasma Chem. Plasma Process.*, **8**, 399-424 (1988).
- 169) S. Matsuo, M. Ueda, T. Imura and Y. Osaka: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, 475-479 (1988).
- 170) W. J. Varhue and H. Chao: *Thin Solid Films*, **169**, 179-186 (1989).
- 171) K. C. Hsu and H. L. Hwang: *Appl. Phys. Lett.*, **61**, 2075-2077 (1992).
- 172) A. Miresghi, H.-K. Lee, W.-S. Hong, J. S. Drewery, T. Jing, S. N. Kaplan and V. Perez-Mendez: *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, 3012-3018 (1995).
- 173) S. Okamoto, Y. Hishikawa and S. Tsuda: *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, 26-33 (1996).
- 174) H. Nomura, A. Kono and T. Goto: *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, 4165-4169 (1994).
- 175) H. Nomura, A. Kono and T. Goto: *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, 3603-3608 (1996).
- 176) J. C. Knights, R. A. Lujan, M. P. Rosenblum, R. A. Street, D. K. Biegleson and J. A. Reimer: *Appl. Phys. Lett.*, **38**, 331-333 (1981).
- 177) R. Meaudre, M. Meaudre, S. Vignoli, P. Roca i Cabarrocas, Y. Bouizem and M. L. Theye: *Philos. Mag. B*, **67**, 497-511 (1993).
- 178) I. S. Osborne, N. Hata and A. Matsuda: *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, 6475-6480 (1994).
- 179) K. Tanaka, S. Yamasaki, K. Nakagawa, A. Matsuda, H. Okushi, M. Matsu-mura and S. Iijima: *J. Non-Cryst. Solids*, **35&36**, 475-480 (1980).
- 180) P. Chaudhuri and U. K. Das: *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, 3467-3473 (1995).
- 181) A. Matsuda, S. Mashima, K. Hasezaki, A. Suzuki, S. Yamasaki and P. J. McElheny: *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 2494-2496 (1991).
- 182) S. Hayashi, K. Hayamizu, S. Mashima, A. Suzuki, P. J. McElheny, S. Ya-masaki and A. Matuda: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, 989-994 (1992).
- 183) I. Shimizu: *J. Non-Cryst. Solids*, **114**, 145-150 (1989).
- 184) K. Nakamura, K. Yoshino, S. Takeoka and I. Shimizu: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, 442-449 (1995).

- 185) S. Veprek, Z. Iqbal, H. R. Oswald, F. A. Sarott and J. J. Wagner: *J. Phys.*, **42(C4)**, 251-255 (1981).
- 186) Y. Mishima, S. Miyazaki, M. Hirose and Y. Osaka: *Philos. Mag. B*, **46**, 1-12 (1982).
- 187) A. Matsuda: *J. Non-Cryst. Solids*, **59&60**, 767-774 (1983).
- 188) C. C. Tsai, R. Thompson, C. Doland, F. A. Ponce, G. B. Anderson and B. Wacker: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **118**, 49-54 (1988).
- 189) M. Fang and B. Drevillon: *J. Appl. Phys.*, **71**, 5445-5449 (1992).
- 190) S. C. Saha, A. K. Barya and S. Ray: *J. Appl. Phys.*, **74**, 5561-5568 (1993).
- 191) H. Shirai: *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, 450-458 (1995).
- 192) T. Shirafuji, K. Tachibana and Y. Matsui: *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, 4239-4246 (1995).
- 193) I. Chen and F. Jansen: *J. Non-Cryst. Solids*, **59&60**, 695-698 (1983).
- 194) M. J. Kushner: *J. Appl. Phys.*, **63**, 2532-2551 (1988).
- 195) P. W. May, D. Field and D. F. Klemperer: *J. Appl. Phys.*, **71**, 3721-3730 (1992).
- 196) M. J. Hartig and M. J. Kushner: *Appl. Phys. Lett.*, **62**, 1594-1596 (1993).
- 197) M. J. Hartig and M. J. Kushner: *J. Appl. Phys.*, **73**, 1080-1090 (1993).
- 198) T. Shirafuji, W. Chen, M. Yamamuka and K. Tachibana: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, 4946-4947 (1993).
- 199) R. Becerra and R. Walsh: *J. Phys. Chem.*, **91**, 5765-5770 (1987).
- 200) I. Haller: *J. Vac. Sci. Technol.*, **A1**, 1376-1382 (1983).
- 201) Y. Nakayama, T. Ohtsuchi, M. Nakano and T. Kawamura: *J. Non-Cryst. Solids*, **77&78**, 757-760 (1985).
- 202) M. J. Kushner: *IEEE Trans.*, **PS-14**, 188-196 (1986).
- 203) A. Ricard, C. Barbeau, A. Besner, J. Hubert, J. Margot-Chaker, M. Moisan and G. Sauve: *Can. J. Phys.*, **66**, 740-748 (1988).
- 204) E. R. Austin and F. W. Lampe: *J. Phys. Chem.*, **81**, 1134-1138 (1977).
- 205) D. Mihelcic, V. Schubert, R. N. Schindler and P. Potzinger: *J. Phys. Chem.*, **81**, 1543-1545 (1977).
- 206) F. J. Kampas: *J. Appl. Phys.*, **53**, 6408-6412 (1982).
- 207) T. L. Pollock, H. S. Sandhu, A. Jodhan and O. P. Strausz: *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 1017-1024 (1973).
- 208) Y. Matsui, A. Yuuki, N. Morita, and K. Tachibana: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**, 1575-1581 (1987).
- 209) N. Itabashi, K. Kato, N. Nishikawa, T. Goto, C. Yamada and E. Hirota: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**, L325-L328 (1989).

- 210) P. John and J. H. Purnell: *J. Organometal. Chem.*, **29**, 233–236 (1971).
- 211) M. H. Begemann, R. W. Dreyfus and J. M. Jasinski: *Chem. Phys. Lett.*, **155**, 351–355 (1989).
- 212) P. P. Gaspar, K. Y. Choo, E. Y. Y. Lam and A. P. Wolf: *Chem. Comm.*, **1971**, 1012–1013 (1971).
- 213) J. R. Doyle, D. A. Doughty and A. Gallagher: *J. Appl. Phys.*, **71**, 4771–4780 (1992).
- 214) T. Ohira, O. Ukai, T. Adachi, Y. Takeuchi and M. Murata: *Phys. Rev. B* **52**, 8283–8287 (1995).
- 215) M. Balooch and D. R. Olander: *J. Chem. Phys.*, **63**, 4772–4786 (1975).
- 216) J. Abrefah and D. R. Olander: *Surf. Sci.*, **209**, 291–313 (1989).
- 217) J. T. Yates, Jr., C. C. Cheng, Q. Gao, M. L. Colaianni and W. J. Choyke: *Thin Solid Films*, **225**, 150–154 (1993).
- 218) M. Otobe, M. Kimura and S. Oda: *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, 4442–4445 (1994).
- 219) K. Tachibana, H. Tadokoro, H. Harima and Y. Urano: *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **15**, 177–184 (1982).
- 220) J. M. Jasinski, E. A. Whittaker, G. C. Bjorklund, R. W. Dreyfus, R. D. Estes and R. E. Walkup: *Appl. Phys. Lett.*, **44**, 1155–1157 (1984).
- 221) K. Tachibana, T. Shirafuji and Y. Matsui: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, 2588–2591 (1992).
- 222) N. Hata, A. Matsuda and K. Tanaka: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **25**, 108–113 (1986).
- 223) N. Hata, A. Matsuda and K. Tanaka: *J. Appl. Phys.*, **61**, 3055–3060 (1987).
- 224) R. M. Roth and K. G. Spears: *Appl. Phys. Lett.*, **45**, 28–30 (1984).
- 225) K. Tachibana, T. Mukai and H. Harima: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, L1208–L1211 (1991).
- 226) A. Kono, N. Koike, K. Okuda and T. Goto: *J. Appl. Phys.*, **32**, L543–L546 (1993).
- 227) A. Kono, N. Koike, H. Nomura and T. Goto: *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, 307–311 (1995).
- 228) A. D. Tserepi, J. R. Dunlop, L. Preppernau and T. A. Miller: *J. Appl. Phys.*, **72**, 2638–2643 (1992).
- 229) I. Haller: *Appl. Phys. Lett.*, **37**, 282–284 (1980).
- 230) J. Perrin, A. Lloret, G. de Rosny and J. P. M. Schmitt: *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.*, **57**, 249–281 (1984).
- 231) A. A. Howling, L. Sansonnens, J.-L. Dorier and Ch. Hollenstein: *J. Appl. Phys.*, **75**, 1340–1353 (1994).
- 232) R. Robertson, D. Hils, H. Chatham and A. Gallagher: *Appl. Phys. Lett.*, **43**, 544–546 (1983).

- 233) R. Robertson and A. Gallagher: *J. Appl. Phys.*, **59**, 3402–3411 (1984).
- 234) C. Yamada and E. Hirota: *Phys. Rev. Lett.*, **56**, 923–925 (1986).
- 235) N. Itabashi, K. Kato, N. Nishiwaki, T. Goto, C. Yamada and E. Hirota: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L1565–L1567 (1988).
- 236) N. Itabashi, N. Nishiwaki, M. Magane, T. Goto, A. Matsuda, C. Yamada and E. Hirota: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29**, 585–590 (1990).
- 237) N. Itabashi, N. Nishiwaki, M. Magane, S. Naito, T. Goto, A. Matsuda, C. Yamada and E. Hirota: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29**, L505–L507 (1990).

## 第I編

# 熱 CVD 法による 多結晶シリコンの製造

## 第1章

# シランからの多結晶シリコン成長 の反応速度解析

### 1.1 緒言

多結晶シリコンインゴットは、チョクラルスキー法単結晶シリコンインゴットの原料として重要な製品である。多結晶シリコンインゴットは、シランを原料として常圧熱 CVD 法で製造されている。反応を促進するために 900 K 以上の反応温度が採用されるが、反応器壁での原料の反応によるコンタミネーションを避けるために、反応器壁の冷却をおこなう必要がある。このため、このプロセスの熱効率は極めて悪い。そのため、合理的な反応器設計法を考えるためには、実際に反応が行われる高温域での反応速度解析を行うことが不可欠である。常圧 CVD 装置には、種々のタイプのものがある。工業的に用いられているものとしては、Siemens<sup>1)</sup> や小松電子金属<sup>2)</sup> などによって開発、研究された棒状基板型反応器(ロッドリアクター)やTexas Instruments<sup>3)</sup> の開発した流動層型反応器があげられる。これらのプロセスは、高水素濃度の条件下で運転される。シランは、気相熱分解 (homogeneous pyrolysis) と表面熱分解 (heterogeneous pyrolysis) の両方で分解することが知られているが、<sup>4-7)</sup> 水素分圧が高い場合には、表面熱分解が支配的となると考えられる。



これは、気相熱分解の生成物であるシリレン ( $\text{SiH}_2$ ) ラジカルが、水素との逆反応により急速に消費されるためである。<sup>8,9)</sup> 常圧熱 CVD<sup>9-12,14,15)</sup> ならびに減圧熱 CVD<sup>16-23)</sup> によるシリコンの成膜については、多くの報文が出されているが、気相熱分解に関するものが多く、表面反応に関する報告はほとんどない。ほとんどが、管型多葉式反応器を用いた低水素分圧・低温での薄膜形成に関するものであり、高水素分圧条件下で、反応速度式を求めた例はない。この章では、高濃度の水素が存在する条件下で、高温領域 (973~1173 K) におけるシランの表面分解反応による多結晶シリコン成長の速度式を得ることを目的とする。

## 1.2 実験装置と方法

一般に CVD 反応は速く、物質移動の影響が現れやすい。シランからの多結晶シリコン成長の場合には、1000 K 以上でこの影響が顕著であり、本来の表面反応速度に物質移動の影響が含まれたものが成膜速度として観測されている。<sup>10)</sup> 本研究では、物質移動速度が律速段階となり、みかけの成膜速度を決定することのないように、反応器形状と実験条件を注意深く決定した。

実験装置の概略を Fig. 1.1 と Fig. 1.2 に示す。シランガスは、水素で 10% に希釈したものをを用い、さらに水素ガスで希釈して実験に用いた。キャリアの水素ガスは、液体窒素で冷却したモレキュラーシーブ 5A のカラムを通して、酸素などの不純物を吸着除去してから実験に使用した。

排出ガス中のシラン濃度を測定するために、反応器出口にガスクロマトグラフ (GC-8A, 島津製作所) を取り付け、ガス分析を行った。また、粉体生成物の有無を確認するために、反応器下流に、グラスウール製のフィルターを取り付けた。出口ガスは、熱分解炉へと導かれ未反応のシランを除去した後、水封を通じて、排出した。また、実験に先立ち、真空引きとヘリウム置換を数回繰り返し、系内の空気を除去した。基板温度は、赤外輻射温度計 (IR-P1C, 千野; IR-630, ミノルタ) を用いて測定し、実験中は一定となるように制御した。

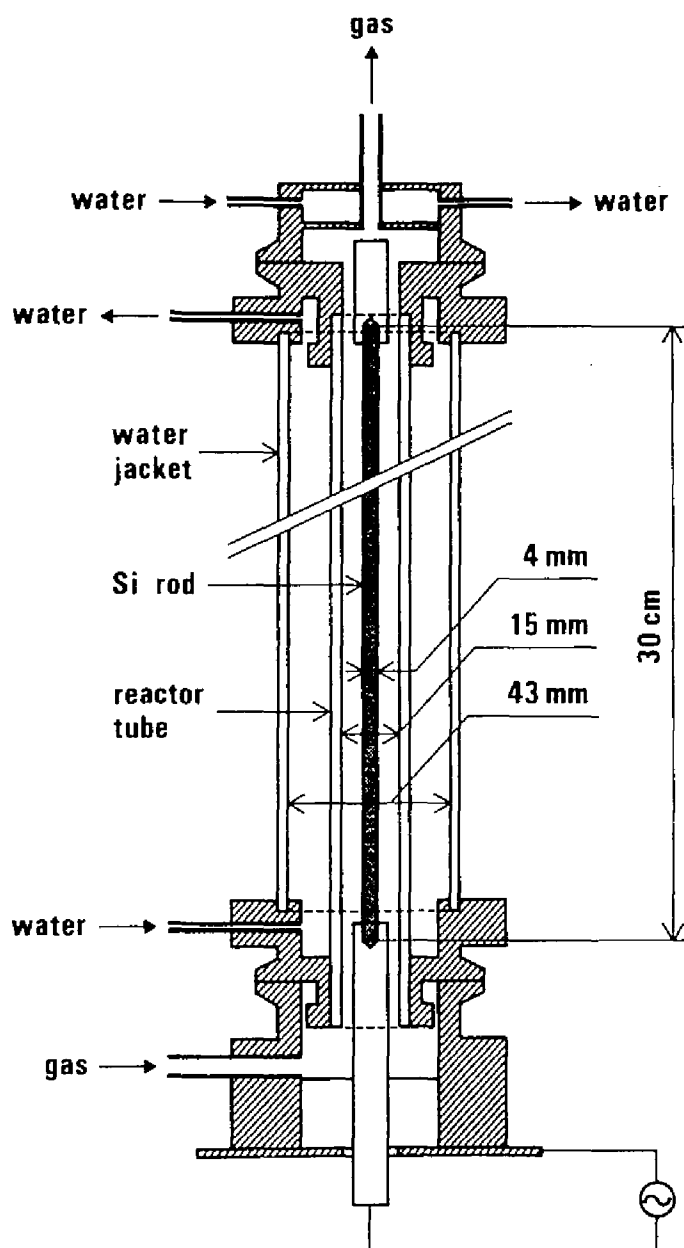


Fig. 1.1: Double-tube rod reactor

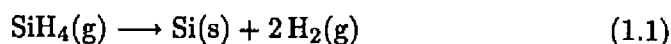
今回作製した二重管型ロッドリアクターを Fig. 1.1 に示す。内管は内径 15 mm の石英管で、外管との間に、冷却水を流すことにより反応管壁を冷却し、気相熱分解反応を抑制するとともに、反応管壁への成膜を防ぐ。

基板は長さ 30 cm、直径 約 4 mm の単結晶シリコン棒で、内管の中心にセットする。シリコン棒の両端は導電性のホルダーで固定し、交流電流を直接シリコン棒に通電することにより加熱を行う。基板のシリコン棒は、硝酸・フッ酸混液 (容積比 3:1) 中で 1 分間エッチングし、純水で洗浄した後、乾燥し、反応器にセットした。反応器中で、水素雰囲気下で 5 分間、1173 K に加熱した後、実験に使用した。基板温度を実験温度に変更した後、原料ガスを反応器に供給し多結晶シリコン成膜を開始した。

実験条件の一覧を Table 1.1 に示す。典型的な実験条件は、原料シランモル分率 0.01、ガス流量 2000 cm<sup>3</sup>/min (NTP) であり、ガスの線速度は、バルクガス相の温度が上昇しないよう、十分大きくしている。典型的なガス滞留時間は、基板近傍の線速が大きいところで、0.4 s、平均では約 1 s である。成膜時間は 30 分または 1 時間とした。シリコン棒直径の経時変化を測定するために、実験中に数回写真撮影を行った。また、実験後、試料を数か所で切断し。断面を走査型電子顕微鏡 (S-510, 日立製作所) で観察し、多結晶シリコン層の厚さを測定した。

### 1.3 表面反応速度定数の推定

熱CVD法によるシランからのシリコン成長の総括反応式は、次式のように表わされる。



反応速度がみかけ上シラン濃度に 1 次であると仮定すると、反応速度式は次式で表される。

$$\tau_s = k_s C_A \quad (1.2)$$

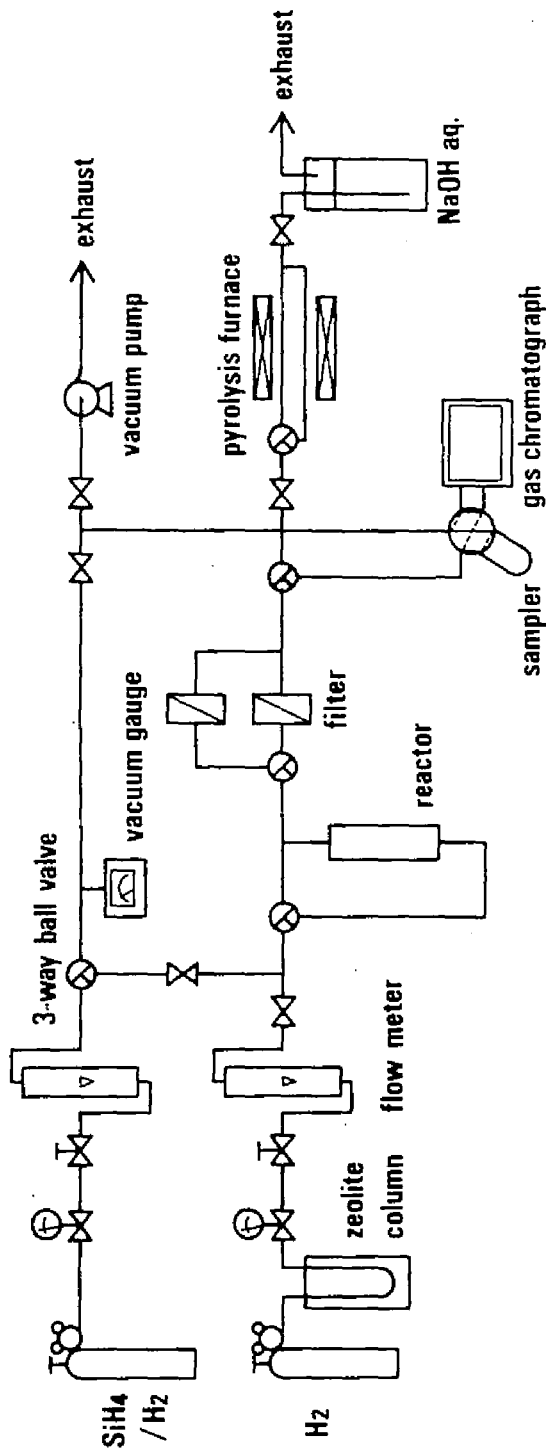


Fig. 1.2: Outline of thermal CVD experimental apparatus

Table 1.1: Experimental conditions

Run	$T$ [K]	$Q_0$ [dm <sup>3</sup> /min]	$y_{A0}$
1-1	973	1.0	0.010
1-2	973	2.0	0.010
1-3	973	3.0	0.010
2-1	1023	1.0	0.010
2-2	1023	2.0	0.010
2-3	1023	3.0	0.010
3-1	1073	1.0	0.010
3-2	1073	2.0	0.010
3-3	1073	3.0	0.010
3-4	1073	2.0	0.020
4-1	1123	1.0	0.010
4-2	1123	2.0	0.010
4-3	1123	3.0	0.010
4-4	1123	2.0	0.020
5-1	1173	1.0	0.010
5-2	1173	2.0	0.010
5-3	1173	3.0	0.010
5-4	1173	2.0	0.020

ただし、 $r_S$  は表面反応速度であり、 $k_S$  はみかけの表面反応速度定数、 $C_A$  は基板位置におけるシラン濃度である。表面反応速度と測定される成膜速度  $r_G$  との間には、

$$r_G = M_{Si} r_S / \rho_{Si} \quad [\text{m/s}] \quad (1.3)$$

の関係がある。ただし、 $M_{Si}$  はシリコンの原子量  $[\text{kg/mol}]$  であり、 $\rho_{Si}$  は多結晶シリコン層の密度  $[\text{kg/m}^3]$  である。

みかけの表面反応速度定数  $k_S$  は、Eq. (1.2) と Eq. (1.3) を用いて、実測成膜速度と、基板表面におけるシラン濃度  $C_A$  とから求めることができる。本研究の対象としている高温領域においては、系を完全に表面反応律速の条件に保つことは極めて困難である。そこで、基板表面におけるシラン濃度  $C_A$  の値はなんらかの方法で推算する必要がある。

### 1.3.1 数学モデル

CVD 装置内の現象を表現するモデルとしては、Stagnant layer モデル<sup>10, 24)</sup> や流体力学モデル<sup>25-27)</sup> が用いられているが、ここでは、後者の流体力学モデルを用いて、成長表面におけるシラン濃度を求めることにする。

反応器内には非常に大きな温度勾配が存在し、拡散のドライビングフォースとして濃度勾配を用いることは不適當であるため、ここでは、質量分率を用いて拡散項を定式化する。質量分率  $\omega_A$  と濃度  $C_A$  との関係は次式で与えられる。

$$C_A = \rho \omega_A / M_A \quad (1.4)$$

ただし、 $\rho$  は混合ガスの平均密度、 $M_A$  はシランの分子量である。

以下の仮定を用いると、

1. 運動量・エネルギー・物質の軸方向拡散無視
2. 擬定常状態
3. 理想ガス

反応器内のガスに関する Navier-Stokes 方程式は、円柱座標系で次のようになる。

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \rho v_r) + \frac{\partial}{\partial z} (\rho v_z) = 0 \quad (1.5)$$

$$\rho \left( v_r \frac{\partial \omega_A}{\partial r} + v_z \frac{\partial \omega_A}{\partial z} \right) = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \rho D_A \frac{\partial \omega_A}{\partial r} \right) \quad (1.6)$$

$$\rho \left( v_r \frac{\partial v_z}{\partial r} + v_z \frac{\partial v_z}{\partial z} \right) = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \mu \frac{\partial v_z}{\partial r} \right) - \frac{\partial P}{\partial z} - \rho g \quad (1.7)$$

$$\rho \hat{C}_P \left( v_r \frac{\partial T}{\partial r} + v_z \frac{\partial T}{\partial z} \right) = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \lambda \frac{\partial T}{\partial r} \right) \quad (1.8)$$

簡単のためさらに以下の仮定を用いた。

4. シラン濃度が低いため、ガス混合物の物性値はキャリアガスの物性値に等しい。
5. ガス速度の半径方向成分は無視小である。
6. シラン分率は低いため、反応に伴う容積変化は無視できる。

水素中のシランの拡散係数  $D_A$  については、次に示す藤田の式<sup>28)</sup>を用いた。

$$D_A = 1.55 \times 10^{-9} T^{1.83} \quad [\text{m}^2/\text{s}] \quad (1.9)$$

水素の粘度  $\mu$ 、熱伝導度  $\lambda$ 、比熱容量  $\hat{C}_P$  については、次の式を用いた。<sup>29)</sup>

$$\mu = 9.071 \times 10^{-7} (0.1375 T - 1.67)^{5/8} \quad [\text{Pa} \cdot \text{s}] \quad (1.10)$$

$$\lambda = 4.186 \cdot \frac{44.08 \times 10^{-3}}{0.4652} \left( e^{0.0102 T/33.2} - e^{-0.0474 T/33.2} \right) \quad [\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})] \quad (1.11)$$

$$\hat{C}_P = \frac{f_c(T) - f_c(298.15)}{T - 298.15} \frac{1}{2.016 \times 10^{-3}} \quad [\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})] \quad (1.12)$$

$$\text{ただし } f_c(T) = 26.57 T + 0.00377 \frac{T^2}{2} - \frac{1.17 \times 10^5}{T}$$

反応器入口における境界条件には、均一な速度分布、温度分布、シラン分率分布を仮定した。

$$v_z = Q_0 / \left[ \pi \left( R_W^2 - R_S^2 \right) \right] \quad (1.13)$$

$$T = T_0 \quad \text{at} \quad z = 0 \quad (1.14)$$

$$\omega_A = \omega_{A0} \quad (1.15)$$

シランの拡散フラックスと表面反応速度の収支を境界条件として用いると、基板表面および反応管壁における境界条件は以下のとおりとなる。

$$v_z = 0, \quad T = T_S, \quad \partial\omega_A/\partial r = k_S\omega_A/D_A \quad \text{at} \quad r = R_S \quad (1.16)$$

$$v_z = 0, \quad T = T_W, \quad \partial\omega_A/\partial r = 0 \quad \text{at} \quad r = R_W \quad (1.17)$$

Eqs. (1.5)~(1.17) を有限差分法により解いた。みかけの表面反応速度定数  $k_S$  の値を仮定して、これらの式を解けば、シラン濃度・流速・ガス温度の分布が求められる。なお、差分方程式の求解にあたって用いた格子点数は、半径方向に 10、軸方向に 30000 である。

計算結果の詳細は、第 3 章で示すが、ここでは、run 4-1, 4-2, 4-3 について、計算によって求めた基板表面におけるシラン濃度  $C_A$  を Fig. 1.3 に示す。シラン濃度は軸方向いずれの点においても無視小ではなく十分な絶対値をもっている。これは、成膜が物質移動律速でないことを示しており、Eq. (1.2) と Eq. (1.3) によって、反応速度から成膜速度が求められることを意味している。

### 1.3.2 表面反応速度定数の決定

計算によって求められた軸方向の成膜速度分布を実験結果と比較することにより、表面反応速度定数  $k_S$  を決定した。すなわち、異なる  $k_S$  を与えれば、それに応じて異なる成膜速度分布が計算されるため、実験で求められた成膜速度分布と計算値とのカーブフィッティングにより、最も適した速度定数  $k_S$  の値を決定することができる。

仮定した速度定数  $k_S$  の値に対して、成膜速度の実験値と計算値の誤差の自乗和を、非線形最小自乗法 (Marquardt 法<sup>30)</sup>) によって最小化することによ



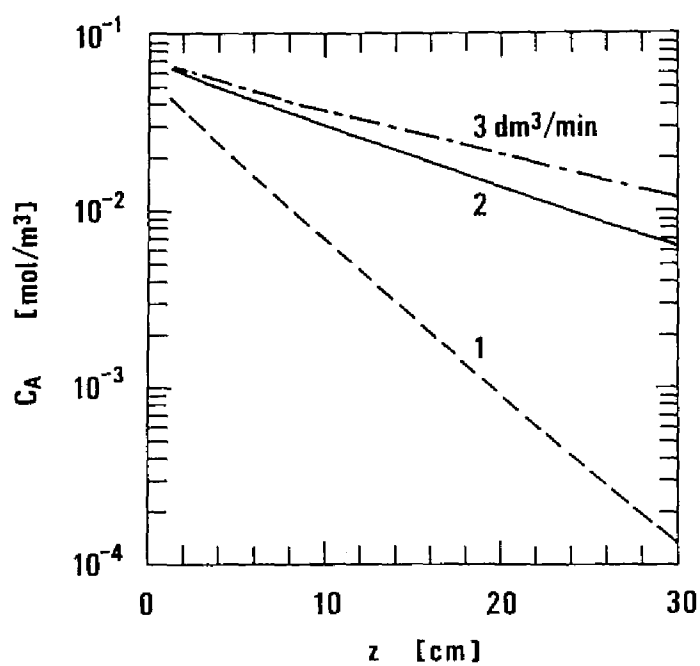


Fig. 1.3: Axial profile of silane concentration at the substrate surface under the conditions of runs 4-1, 4-2 and 4-3

り、最適な速度定数の値を決定した。誤差の自乗和は5~6回の計算で相対誤差  $10^{-3}$  以内に収束した。収束までに要する計算時間は大型計算機で 100 s 程度であった。また、収束値は仮定した初期値には依存しなかった。

ここで、物質移動律速の条件下では表面反応速度定数を正確に求められないことに注意する必要がある。定常状態においては、表面反応速度  $r_S (= k_S C_A)$  は、成長表面へのシランの拡散フラックスに等しい。物質移動律速の条件下では、表面反応速度定数  $k_S$  の値は相対的に非常に大きく、そのため成長表面におけるシラン濃度  $C_A$  の値は非常に小さくなる。このような場合においても、前述のモデル式は成立するが、 $C_A$  が非常に小さいために、 $k_S$  を正確に数値計算することができなくなる。このため、 $k_S$  を求めるためには、少なくとも物質移動律速とならない条件で実験を行う必要がある。

## 1.4 結果と考察

### 1.4.1 実験結果の概要

基板温度は、両端の数 cm を除けば、軸方向にほぼ均一であった。反応器出口に設けたフィルターでは粉体生成物は認められなかった。また、後述するように、シランの出口反応率は実験中一定であった。さらに、反応率から計算したシランの消失速度とシリコン棒成長速度は、最大 6% の誤差で一致したことから、気相反応によるシリコン微粉生成は無視小と考えられる。得られた多結晶シリコンの密度を実測したところ、 $2.33 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$  となり、単結晶シリコンの密度と同一であった。

Fig. 1.4 と Fig. 1.5 は、それぞれ、得られたシリコン棒の表面と断面の写真である。表面は滑らかな多結晶シリコンの形状を呈している。973 K と 1023 K で得られたシリコンは滑らかな表面を示さず、Fig. 1.6 に見られるような湾曲したウィスカー状の析出物となっていた。また、このウィスカー生成はガス流量が大きいほど顕著であった。

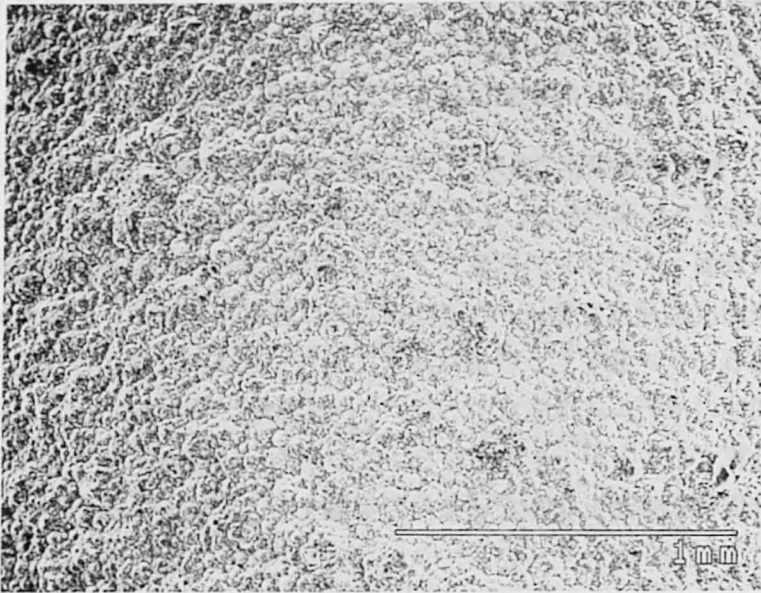


Fig. 1.4: SEM picture of the surface of polycrystalline silicon deposited at 1173 K.

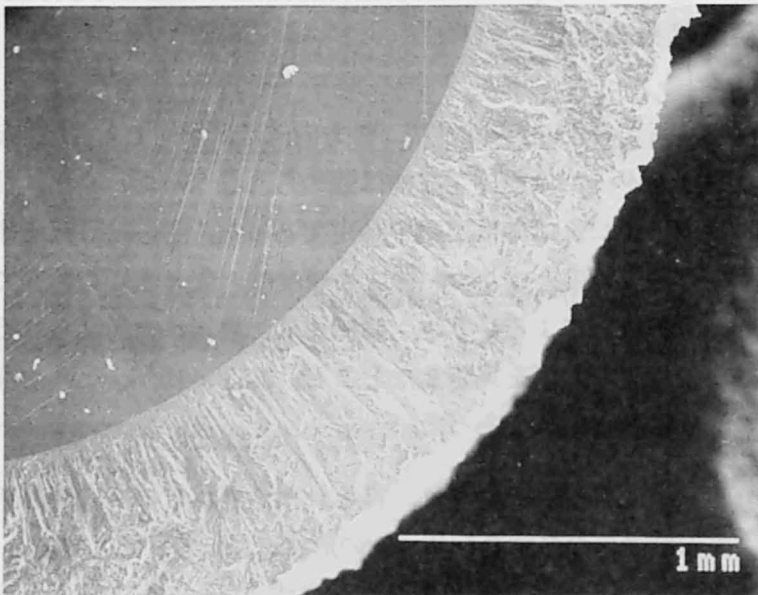


Fig. 1.5: SEM picture of the cross section of polycrystalline silicon deposited at 1173 K.

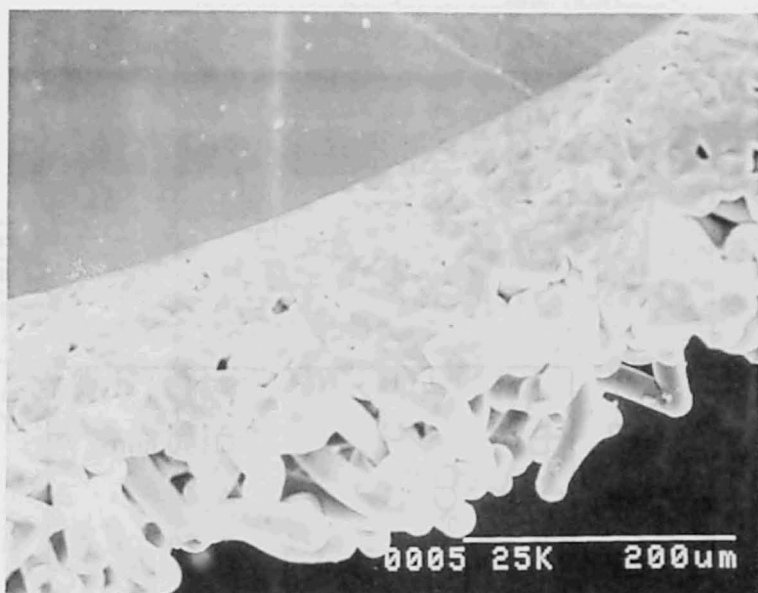


Fig. 1.6: SEM picture of the cross section of polycrystalline silicon deposited at 973 K.

Fig. 1.7 は実験中の写真撮影により求めた成膜層厚さの軸方向分布である。○は成膜開始後 20 分、△は 40 分、□は 60 分における分布を示している。これを平均成長速度分布の形にしたものを、Fig. 1.8 に示す。図に示した実験ではシラン反応率が 96% と大きいため、反応器入口と出口では成長速度が大きく異なっている。また、図より反応初期を除いて、成長速度は時間的には変化しておらず、実験中一定の速度で成長が進むことが確認できる。なお、反応初期の成長速度が他の測定値と大きく異なっているのは、成長層が薄く、測定誤差が大きいためである。

Fig. 1.9 は、反応出口で実測したシラン濃度を反応率の形で示したものである。○、△、□は、それぞれ基板温度 1073 K、1123 K、1173 K の場合の測定値を表わしている。シランの反応率は実験経過時間によらずほぼ一定となっており、これからも、定常状態が達成されていることがわかる。厳密には、膜の成長に伴う成膜表面積の増大により、観測される成膜速度とシラン反応率は時間とともに増加するはずであるが、一定の成膜速度とシラン反応

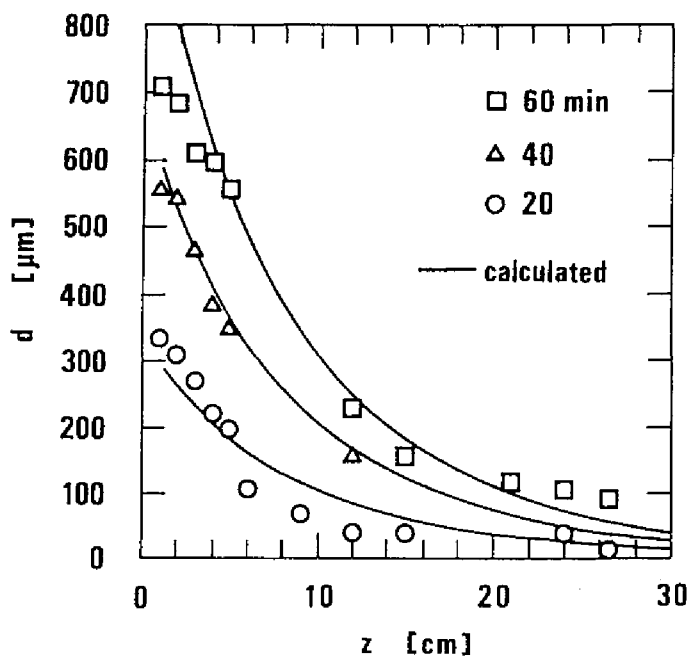


Fig. 1.7: Axial distribution of thickness of deposited polycrystalline silicon (run 5-4)

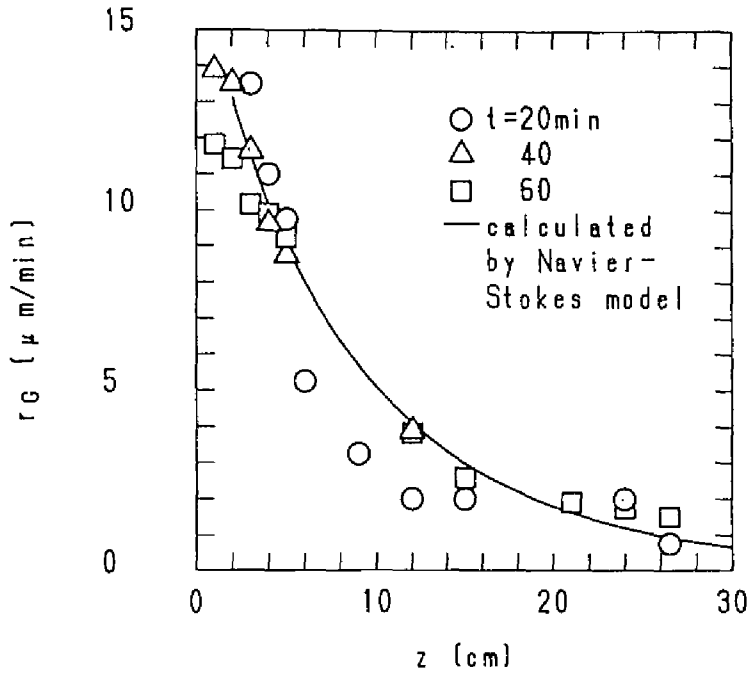


Fig. 1.8: Transient change in the growth rate of polycrystalline silicon.

率が得られている。これは、基板のシリコン棒の半径に比べて成長膜厚が十分小さく、成膜表面積の変化が無視小であることを表わしている。気相熱分解で生じた粉体生成物の沈着が起こっていたり、膜が異常な形状で成長している場合には、定常状態が観測されないが、本実験では、Figs. 1.8, 1.9 に示したように定常状態が達成されており、表面反応速度を測定するのに必要な条件を満たしているといえる。

#### 1.4.2 表面反応速度定数

得られたすべての  $k_s$  の値を Table 1.2 に示す。フィッティング結果の一例として、Fig. 1.10 に、基板温度  $T_s = 1123$  K, 原料シラン分率  $y_{A0} = 1\%$  における成膜速度の計算値と実験値を示す。計算値と実験値は基板上のあらゆる位置において良好な一致を示している。またこれにより、表面反応速度定数  $k_s$  がシラン濃度に依存しておらず、反応がシラン濃度に対してみかけ

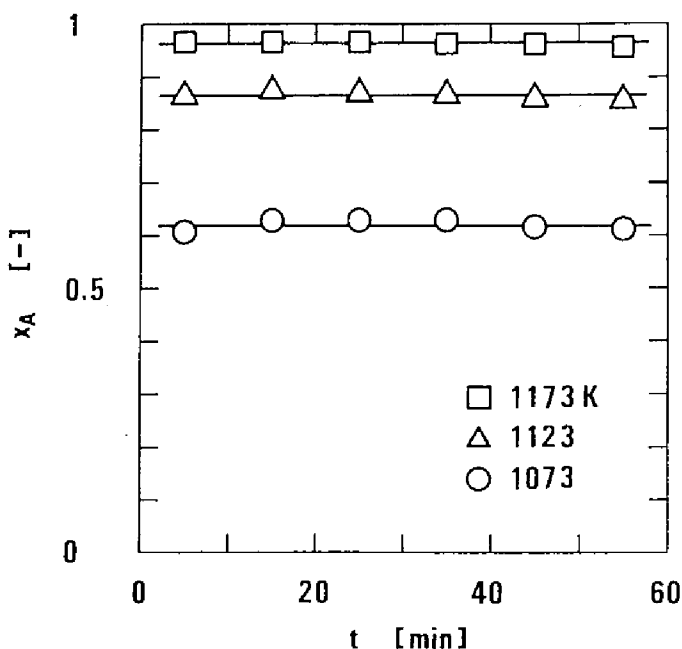


Fig. 1.9: Transient changes in silane conversion (runs 3-4, 4-4 and 5-4)

上 1 次であることが確認できる。

シミュレーションによって得られた成膜速度分布を用いて、析出した多結晶シリコン層の厚さの経時変化を求めた結果を Fig. 1.7 に実線で示した。計算値はやはり実験値をよく再現している。

シミュレーションによって得られたシラン反応率  $x_{A,cal}$  を実験値  $x_A$  とともに Table 1.2 に示す。両者は比較的良好に一致している。 $x_{A,cal}$  は成膜速度との物質収支により計算されたものであるから、Table 1.2 の結果は、物質収支に影響を与えるほどの粉体生成が起こっていないことを示している。

Fig. 1.11 に本研究で得られたみかけの表面速度定数の値を文献値とともに示す。図に示した文献データのうち、Iya *et al.* のデータは、充填層の実験で求められたみかけの 1 次反応速度定数  $[s^{-1}]$  を換算したものである。<sup>11,12)</sup> Coltrin *et al.* のデータ<sup>26)</sup> は、Joyce *et al.*<sup>31)</sup> と Brekel<sup>32)</sup> のデータを元に推定されたもので、数値シミュレーションに用いられているものである。また、

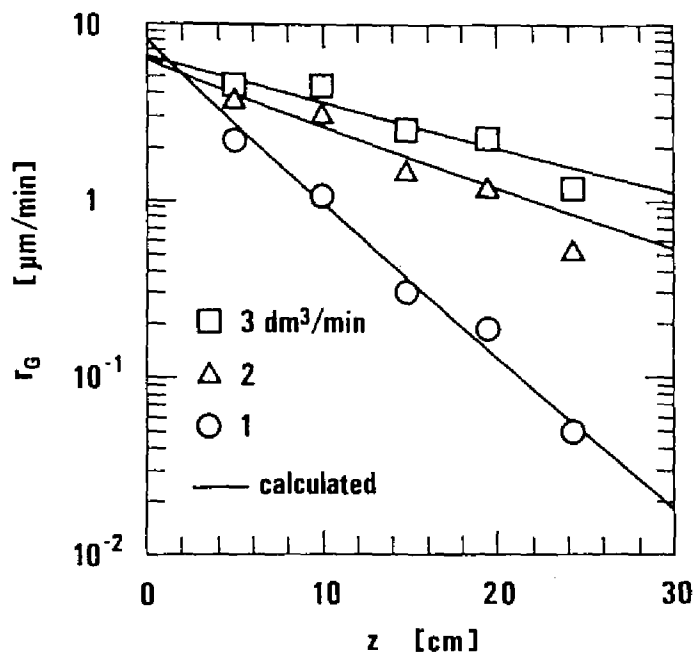


Fig. 1.10: Experimental and calculated growth rates at 1123 K (runs 4-1, 4-2 and 4-3).



Table 1.2: Apparent reaction rate constants and the experimental and calculated conversions.

run	$k_S$ [m/s]	$x_A$	$x_{A,cal}$
1-1	0.0307 <sup>a</sup>	0.845	0.833
1-2	0.0327 <sup>a</sup>	0.595	0.646
1-3	0.0423 <sup>a</sup>	0.301	0.589
2-1	0.0392 <sup>a</sup>	0.851	0.875
2-2	0.0576 <sup>a</sup>	0.587	0.785
2-3	0.0591 <sup>a</sup>	0.365	0.667
3-1	—	0.974	—
3-2	0.0377 <sup>b</sup>	0.724	0.724
3-3	—	0.471	—
3-4	0.0444	0.621	0.686
4-1	0.194	0.994	0.998
4-2	0.119	0.917	0.911
4-3	0.130	0.794	0.833
4-4	0.146	0.864	0.922
5-1	0.201	0.999	0.998
5-2	0.231	0.974	0.972
5-3	0.297	0.911	0.940
5-4	0.220	0.964	0.958

<sup>a</sup> not meaningful due to pregnant  
whisker formation observed

<sup>b</sup> determined from silane conversion

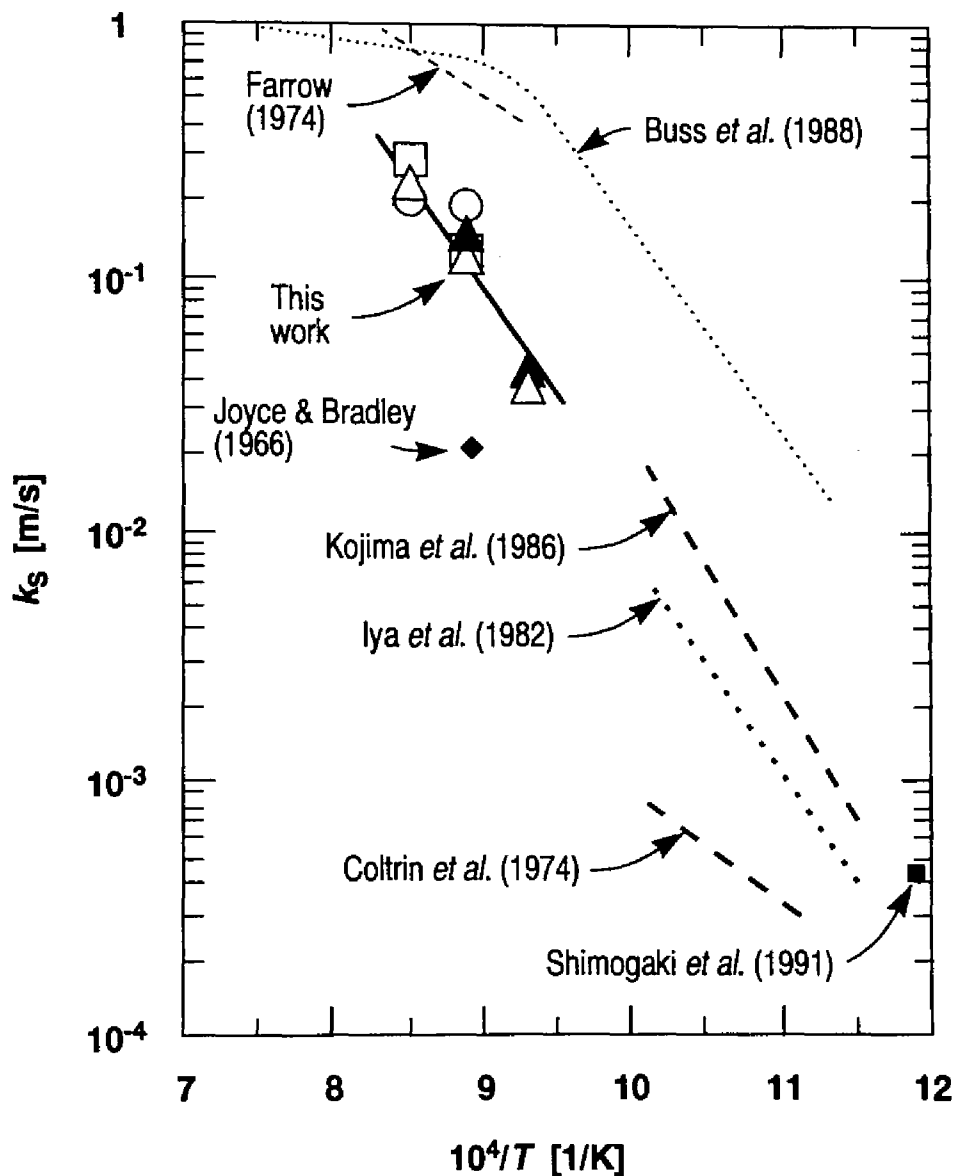


Fig. 1.11: Arrhenius plot of the apparent surface reaction rate constant.

○: 1 dm<sup>3</sup>/min, 1% SiH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>; △: 2 dm<sup>3</sup>/min, 1% SiH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>; □: 3 dm<sup>3</sup>/min, 1% SiH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>; ▲: 2 dm<sup>3</sup>/min, 2% SiH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>.

Farrow<sup>17)</sup> と Joyce and Bradley<sup>33)</sup>, Buss *et al.*<sup>34)</sup> のデータは、シランの分子線を用いて測定された反応付着確率を換算したものであり、純シラン雰囲気でのデータである。水素はシランの熱分解反応を阻害するため、水素雰囲気での反応速度定数の方が、純シラン雰囲気での値よりも小さくなる。この水素の影響については、第2章で詳述する。本測定により得られた速度定数の値は、水素雰囲気で測定された Kojima *et al.*<sup>12,13)</sup> や Iya *et al.*<sup>11)</sup> のデータの延長上に位置し、妥当な値が得られていることがわかる。

また、原料シラン分率が1%の場合も2%の場合も、同じ  $k_s$  の値が得られており、みかけの表面反応速度定数がシラン濃度に依存していないことがここでも確認できる。

973 K と 1023 K の実験で得られた速度定数は、他の温度で得られた速度定数から予測される値よりも大きな値を示しているが、これは、成長表面に生じたウイスキー (*p.* 51, Fig. 1.6) が表面積を増大させている影響をシミュレーションでは考慮していないためであると考えられる。同じ温度で得られた速度定数は、ガス流量によってばらつきはあるものの系統だった偏倚は認められないことから、物質移動の影響は採用したモデル式で正しく評価されていると考えられる。

Fig. 1.11 に示した 1073~1123 K の実験点に対して、最小自乗法により相関線を求めたところ、次式が得られた。

$$k_s = 3.88 \times 10^6 \exp(-162000/R_g T) \quad [\text{m/s}] \quad (1.18)$$

みかけの活性化エネルギーは 162 kJ/mol となった。Table 1.3 に文献に報告されている活性化エネルギーの値を示す。ただし、Meyerson *et al.* と Bryant は、成膜速度の Arrhenius プロットから活性化エネルギーを求めている。本研究で求めたシランの表面熱分解反応に対する活性化エネルギーの値は、Iya *et al.*<sup>11)</sup> の報告値と等しく、Kojima *et al.*,<sup>12,13)</sup> Meyerson *et al.*,<sup>9)</sup> Bryant<sup>35)</sup> らとも近い値が得られている。

しかし、Eq. (1.18) の直線は、すべての実験点をうまく表現できておらず、

Table 1.3: Apparent activation energy of heterogeneous silane pyrolysis.

Authors	Activation energy [kJ/mol]	Year published
Joyce <i>et al.</i>	78	1967 <sup>31)</sup>
Farrow	71	1974 <sup>17)</sup>
Bryant	140	1979 <sup>35)</sup>
Iya <i>et al.</i>	162	1982 <sup>11)</sup>
Kojima <i>et al.</i>	193	1986 <sup>12)</sup> , 1988 <sup>13)</sup>
Meyerson <i>et al.</i>	147	1986 <sup>9)</sup>
This work	162	1990 <sup>36)</sup>

高温域において、若干の誤差が認められる。これは、シランの表面熱分解による多結晶シリコンの成長反応が単純な 1 次反応ではなく、複数の素過程からなる複合反応であることを示している。これに関しては、第 2 章 2.3.4 節 (p. 76) で議論する。

## 1.5 結論

水素希釈シランからの多結晶シリコンの成膜速度を、基板温度 973~1173 K の条件下で二重管型ロッドリアクターを用いて測定した。基板近傍での物質移動が律速とならないよう、ガスの線速度を十分大きく設定して実験を行った。

反応器中の物性値の分布を有限差分法による数値的に解析し、成膜速度分布の実験値と計算値とをフィッティングすることによって、成長反応速度定数を推算した。水素ガスをキャリアとして用いるとともに、気相の温度を低く保つことによって、気相熱分解の総括反応速度を抑制し、表面熱分解反応速度を測定した。

以上の実験結果をもとに、全圧 1 atm, 基板温度 1073~1173 K, シランモル分率 2% 以下, 高水素濃度 (水素分率 98% 以上) という条件下で、シラン

からの多結晶シリコン成長の表面反応速度定数を定式化することができた。

## 1.6 記号説明

$C_A$	molar concentration of silane	[mol/m <sup>3</sup> ]
$\hat{C}_p$	specific heat capacity of gas mixture	[J/(kg·K)]
$C_T$	mole density of gas mixture	[mol/m <sup>3</sup> ]
$D_A$	diffusivity of silane	[m <sup>2</sup> /s]
$F_A$	mole flow rate of silane	[mol/s]
$g$	gravitational acceleration	[m/s <sup>2</sup> ]
$k_S$	overall surface reaction rate constant	[m/s]
$L$	length of a substrate rod	[m]
$M_A$	molecular weight of silane	[kg/mol]
$M_{Si}$	atomic weight of silicon	[kg/mol]
$P$	total pressure of gas mixture	[Pa]
$P_L$	$P$ at the exit of the reactor	[Pa]
$Q$	volumetric flow rate of gas mixture	[m <sup>3</sup> /s]
$R_g$	gas constant, 8.314 J/(mol·K)	
$R_S$	radius of a substrate rod	[m], [mm]
$R_W$	inner radius of the reactor tube	[m], [mm]
$r$	radial coordinate	[m], [mm]
$r_G$	growth rate of silicon	[m/s], [ $\mu$ m/min]
$r_S$	surface reaction rate	[mol/(m <sup>2</sup> ·s)]
$T$	absolute temperature	[K]
$T_W$	temperature of cooling water	[K]
$v_r$	radial component of gas velocity	[m/s]
$v_z$	axial component of gas velocity	[m/s]
$x_A$	conversion of silane	[-]
$y_A$	mole fraction of silane	[-]
$y_H$	mole fraction of hydrogen	[-]
$z$	axial coordinate	[m], [cm]

*Greek letters*

$\rho$	density of gas mixture	[kg/m <sup>3</sup> ]
$\lambda$	thermal conductivity of gas mixture	[W/(m·K)]

$\mu$	viscosity of gas mixture	[Pa·s]
$\omega_A$	mass fraction of silane	[-]

*Subscripts*

0	inlet of the reactor
S	surface of the substrate

## 1.7 引用文献

- 1) Brit. Patent 1040709 (1966).
- 2) U. S. Patent 4150168 (1979).
- 3) U. S. Patent 4092446 (1978).
- 4) R. Robertson, D. Hils and A. Gallagher: Chem. Phys. Lett., **103**, 397 (1984).
- 5) H. E. O'Neal and M. A. Ring: Chem. Phys. Lett., **107**, 442 (1984).
- 6) J. H. Purnell and R. Walsh: Chem. Phys. Lett., **110**, 330 (1984).
- 7) B. A. Scott, R. D. Estes and J. M. Jasinski: J. Chem. Phys., **89**, 2544 (1988).
- 8) P. W. Morrison, Jr. and J. A. Reimer: AIChE J., **35**, 793 (1989).
- 9) B. S. Meyerson, B. A. Scott and R. Tsui: Chemtronics, **1**, 150 (1986).
- 10) F. C. Eversteyn, P. J. W. Severin, C. H. J. van den Brekel and H. L. Peek: J. Electrochem. Soc., **117**, 925 (1970).
- 11) S. K. Iya, R. N. Flagella and F. S. DiPaolo: J. Electrochem. Soc., **129**, 1531 (1982).
- 12) Y. Kojima, K. Iwata and T. Furusawa: Preprints of the 51st annual meeting of the Society of Chemical Engineering, Japan, Osaka, 1986, p. 24 (1986).
- 13) T. Furusawa, T. Kojima and H. Hiroha: Chem. Eng. Sci., **43**, 2037-2042 (1988).
- 14) Y. S. Chiang and D. Richman: Metallurg. Trans., **2**, 743 (1971).
- 15) J. Y. W. Seto: J. Electrochem. Soc., **122**, 701 (1975).
- 16) M. J.-P. Duchemin, M. M. Bonnet and M. F. Koelsch: J. Electrochem. Soc., **125**, 637 (1978).
- 17) R. F. C. Farrow: J. Electrochem. Soc., **121**, 899 (1974).
- 18) J. Bloem and W. A. P. Claassen: J. Cryst. Growth, **49**, 435 (1980).
- 19) C. H. J. van den Brekel and L. J. M. Bollen: J. Electrochem. Soc., **54**, 310 (1981).
- 20) W. A. P. Claassen, J. Bloem, W. G. J. N. Valkenburg and C. H. J. van den Brekel: J. Electrochem. Soc., **57**, 259 (1982).
- 21) K. F. Roenigk and K. F. Jensen: J. Electrochem. Soc., **132**, 448 (1985).
- 22) K. F. Jensen and D. B. Graves: J. Electrochem. Soc., **130**, 1950 (1983).
- 23) T. E. Wilke, K. A. Turner and C. G. Takoudis: Chem. Eng. Sci., **41**, 643 (1986).
- 24) F. C. Eversteyn: Philips Res. Rept., **29**, 45 (1974).



- 25) M. Coltrin, R. J. Kee and J. A. Miller: *J. Electrochem. Soc.*, **131**, 425 (1984).
- 26) M. Coltrin, R. J. Kee and J. A. Miller: *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 1206 (1986).
- 27) A. Yuuki, Y. Matsui and K. Tachibana: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**, 747 (1987).
- 28) S. Fujita: *Kagaku Kogaku*, **28**, 251 (1964) [in Japanese].
- 29) K. Makita: "*Nendo To Netsudendodo (Viscosity and Thermal Conductivity)*", Baifukan, 1975 [in Japanese].
- 30) D. W. Marquardt: *J. Soc. Appl. Math.*, **11**, 431 (1963).
- 31) B. A. Joyce, R. R. Bradley and G. R. Booker: *Philos. Mag.*, **15**, 1167 (1967).
- 32) C. H. J. van den Brekel: PhD Thesis, University of Nijmegen, Nijmegen, The Netherlands (1978).
- 33) B. A. Joyce and R. R. Bradley: *Philos. Mag.*, **14**, 289 (1966).
- 34) R. J. Buss, P. Ho, W. G. Breiland and M. E. Coltrin: *J. Appl. Phys.*, **63**, 2808 (1988).
- 35) W. A. Bryant: *Thin Solid Films*, **60**, 19 (1979).
- 36) K. Hashimoto, K. Miura, T. Masuda, M. Toma, H. Sawai and M. Kawase: *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 1000 (1990).

## 第2章

# シランからの多結晶シリコン成長の反応機構と水素の影響

### 2.1 緒言

工業的な多結晶シリコン CVD プロセスには、薄膜の製造を目的とする減圧 CVD (LPCVD) プロセスと、インゴットの製造を目的とする常圧 CVD (APCVD) プロセスとがある。前者の LPCVD プロセスでは、水素分圧は極めて低いのに対して、後者の APCVD プロセスは、高いシラン反応率で運転されるために、水素分圧がかなり高く、装置内ガスの主成分は水素となっている。LPCVD については、多くの報文があるが、その大部分は、LSI 等に用いるデバイス薄膜の製造を目的としており、単に成膜速度データを提出するだけであったり、得られる膜質のみに重点がおかれているといったものであり、実用的である反面、基礎過程の解明が不十分である。また、このような条件ではシランの熱分解は主に気相で起こると考えられているため、反応機構の考察や成膜速度の定式化も気相熱分解を仮定したものになっている。このため、シランの表面熱分解の機構に関する研究は、大きく遅れている。

表面熱分解を仮定した場合の速度解析方法と、得られる反応速度定数につ

いては、すでに第1章で示した。この章では、熱CVD法によるシランからの多結晶シリコン成長速度に与える水素分圧の影響を実験的に検討するとともに、その実験結果をもとに、水素の阻害効果を考慮した一般的な表面熱分解反応速度式を提出することを目的とする。また、得られた速度式と文献に報告されている速度式とを用いて、本研究の多結晶シリコン製造条件における主要な反応経路が、表面熱分解であることを定量的に検証する。デバイス製造用のLPCVDプロセスにおいても、装置形状や実験条件によっては表面熱分解が無視できなくなることもあるため、本章で得られる知見はインゴット製造用のAPCVDプロセスに限らず、シリコン製造プロセス一般に対して有効である。

## 2.2 実験装置と方法

実験に用いた装置の概略図を Fig. 2.1 に示す。第1章の実験で使用した装置にヘリウムラインを追加し、水素・ヘリウム混合ガスをキャリアガスに用いられるようにしてある。その組成を変えることにより、反応器内の水素濃度を変化させ、水素の反応阻害効果を測定する。反応器は、第1章と同じ二重管型ロッドリアクター (Fig. 1.1) である。用いた基板や実験手順も第1章の場合と同一である。

実験条件の一覧を Table 2.1 に示す。典型的な実験条件は、原料シランモル分率 0.01, ガス流量  $2000 \text{ cm}^3/\text{min}$  (NTP) であり、キャリアガス中の水素モル分率を 0.29~0.99 の範囲で変化させて実験を行った。

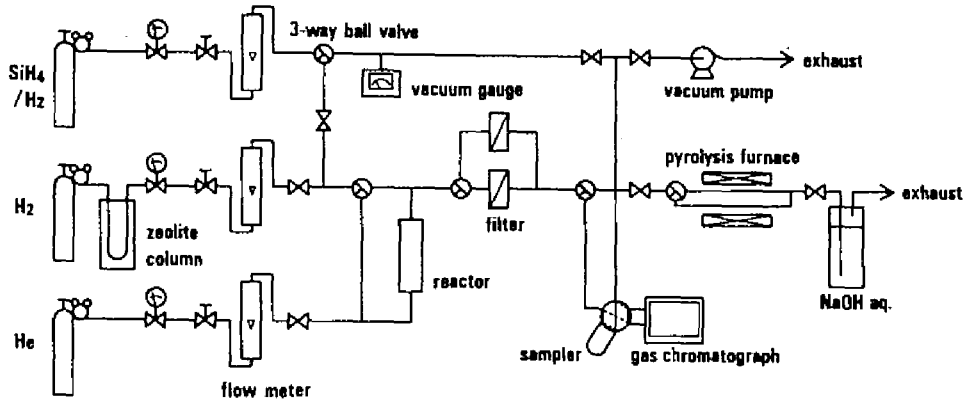


Fig. 2.1: Outline of thermal CVD experimental apparatus

Table 2.1: Experimental conditions— Inhibition effect of hydrogen ( $P = 101$  kPa,  $Q_0 = 2.0$  dm<sup>3</sup>/min,  $y_{A0} = 0.010$  mol/mol)

run	$T$ [K]	$P_{H_2}$ [kPa]	$P_{H_2}/(P_{H_2} + P_{He})$ [-]
6-1	1073	29.4	0.293
6-2	1073	49.6	0.495
6-3	1073	69.9	0.697
3-2	1073	100	1.00
7-1	1123	49.6	0.495
4-2	1123	100	1.00
8-1	1173	29.4	0.293
8-2	1173	49.6	0.495
8-3	1173	69.9	0.697
5-2	1173	100	1.00

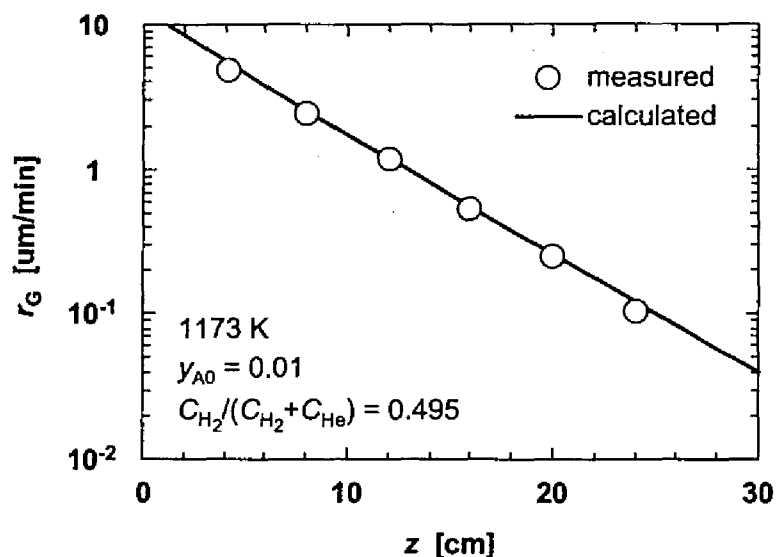


Fig. 2.2: Experimental and calculated growth rates (run 8-2).

## 2.3 結果と考察

### 2.3.1 表面反応速度定数

キャリアーガスにヘリウムを混合して実験を行ったときの成膜速度分布を Fig. 2.2 に示す。キャリアーガス組成以外の実験条件は、Fig. 1.10 の場合と場合と同一である。フィッティング結果の一例として、1173 K, 原料シラン分率  $y_{A0} = 1\%$ , 水素分率  $y_{H_2,0} = 49\%$  における成膜速度の計算値と実験値を Fig. 2.2 に示す。計算値と実験値は基板上的あらゆる位置において良好な一致を示しており、キャリアーガス中の水素を半分程度まで減らしても、本研究で用いているモデルで正確なシミュレーションを行えることがわかる。

数値シミュレーションによって決定したみかけの1次反応速度定数  $k_S$  の値を、シラン反応率の実験値  $x_A$ , 計算値  $x_{A,cal}$  とともに、Table 2.2 に示す。

Table 2.2: Inhibition effect of hydrogen — obtained rate constant,  $k_S$ , observed silane conversion,  $x_A$ , and conversion expected by simulation,  $x_{A,cal}$ , ( $P = 101$  kPa,  $Q_0 = 2.0$  dm<sup>3</sup>/min,  $y_{A0} = 0.010$  mol/mol)

run	$k_S$ [m/s]	$x_A$	$x_{A,cal}$
6-1	0.0660	0.889	0.837
6-2	0.0592 <sup>a</sup>	0.780	0.780
6-3	0.0507 <sup>a</sup>	0.737	0.737
7-1	0.210	0.971	0.977
8-1	0.732	0.996	0.999
8-2	0.450	0.996	0.997
8-3	0.323	0.994	0.992

<sup>a</sup> determined from silane conversion

### 2.3.2 水素による反応阻害効果

Navier-Stokes モデル解析によって得られたみかけの表面反応速度定数をキャリアガス中の水素の分率に対してプロットしたものが、Fig. 2.3 である。シランの表面熱分解反応は、水素の存在によって阻害を受けることが知られている。水素の割合が増すと、みかけの表面反応速度定数が大きく減少することがわかる。また、この阻害効果は基板温度が高いほど顕著である。

### 2.3.3 表面反応機構

シランの表面熱分解によるシリコン成長の機構として、Seto のモデルが報告されている。<sup>1)</sup> この機構では、水素の阻害効果は水素が成長表面に吸着することにより生じる。吸着平衡は低温ほど吸着側にあるため、基板温度が低いほど水素による阻害も顕著となるはずであるが、本研究の結果では、水素の阻害効果は高温ほど顕著であり、従来の反応機構では実験結果を説明できない。

実験で測定された温度依存性は、水素が成膜プロセスに与える影響は化学反

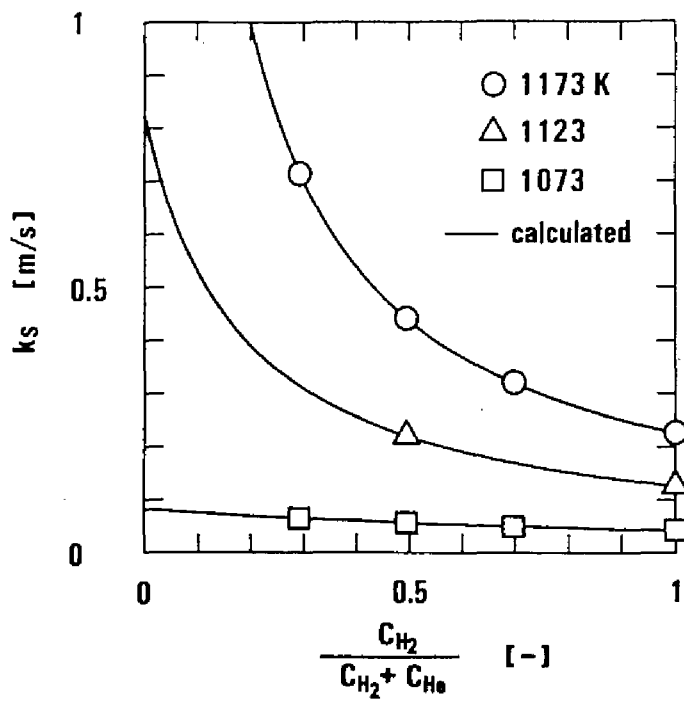
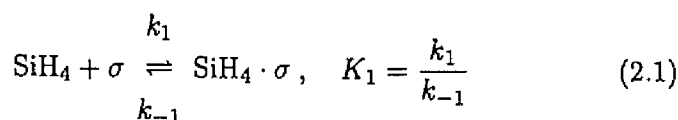


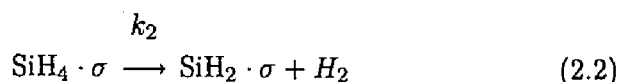
Fig. 2.3: Inhibition effect of hydrogen on the deposition reaction rate constant.

応によるものであることを示唆している。Claassen らもシリコンの LPCVD プロセスについて同様の見解を示している。<sup>2)</sup> このような反応機構として、いくつかの機構が考えられるが、ここでは次のような反応機構を考えた。

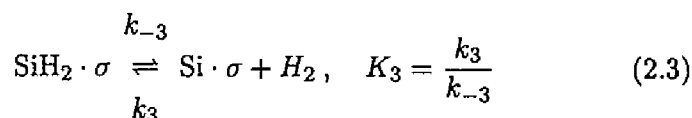
i) シラン分子の吸着



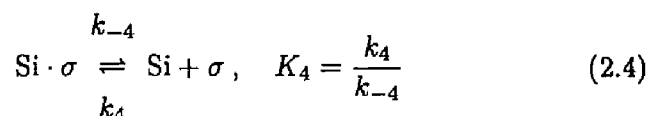
ii) 吸着シランの熱分解



iii) 吸着シリレンの脱着



iv) シリコン原子の結晶への組み込み



ただし、 $\sigma$  は表面サイトを表している。

この機構では、成長表面に吸着したシランが、表面熱分解反応を起こし、吸着状態のシリレンを生成するとともに、水素を気相に放出すると考えている。これは、気相熱分解の反応機構と相似な過程である。吸着シリレンからさらに水素ガスが放出され、シリコンが生じる。この過程を可逆であると考えれば、この段階で水素による阻害効果が現れる。

シリコン原子の結晶への組み込み過程の平衡は大きく右辺に寄っていると考えられるので、平衡定数  $K_4$  は非常に小さく、 $K_4 \ll 1$  であるとする。ま



た, 吸着シランの熱分解を律速段階と考え, 上記の機構に律速段階近似を適用すると, 全活性サイトに占める吸着シランの割合  $\theta_A$  は,

$$\theta_A = K_1 C_A \theta_v \quad (2.5)$$

となり, 非占有活性サイト  $\sigma$  の全活性点に占める割合  $\theta_v$  は,

$$\theta_v = 1/(1 + K_1 C_A + K_3 K_4 C_{H_2}) \quad (2.6)$$

となる。よって, みかけの反応速度定数は次のように表すことができる。

$$k_S = \frac{k}{1 + K_A C_A + K_{r,H_2} C_{H_2}} \quad [\text{m/s}] \quad (2.7)$$

ただし,

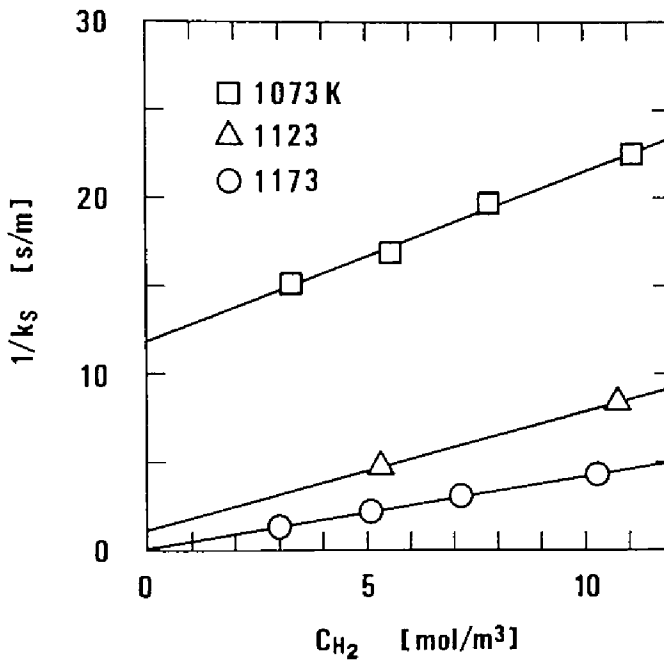
$$k = K_1 k_2, \quad K_A = K_1, \quad K_{r,H_2} = K_3 K_4 \quad (2.8)$$

Eq. (2.7) は, 式の形は過去に提出されている気相熱分解反応の総括反応速度式<sup>3-5)</sup> や表面熱分解反応の総括反応速度式<sup>1)</sup> と同様の形式をしているが, 式に含まれるパラメータ  $K_{r,H_2}$  の意味は従来の式に含まれるパラメータとまったく異なっていることに注意する必要がある。従来の反応機構では, 水素も吸着状態で存在すると仮定しており,  $K_{r,H_2}$  に相当するパラメータは吸着平衡定数  $K_{H_2}$  となっているが, 本研究で提出している反応機構では,  $K_{r,H_2}$  は反応平衡定数である。

本研究の対象とする条件では, シラン濃度が小さいため, 総括反応速度式に含まれる2つの阻害因子  $K_A C_A$  と  $K_{r,H_2} C_{H_2}$  のうち, 後者の方が大きく, 阻害は主に水素によって起こると考えることができる。Eq. (2.7) 中のシランによる阻害項を無視すれば, 次式が得られる。

$$\frac{1}{k_S} = \frac{1}{k} + \frac{K_{r,H_2}}{k} C_{H_2} \quad (2.9)$$

反応器内での水素の分率はシランに比べて非常に大きいため, 成長表面における水素分率はバルク相の水素分率と等しいと考えられる。Eq. (2.9) より, 実験で得られたみかけの表面反応速度定数  $k_S$  の逆数を水素濃度に対してプ

Fig. 2.4:  $1/k_S$  vs.  $C_{H_2}$  plot.

ロットすれば、直線が得られるはずである。結果を Fig. 2.4 に示す。それぞれの実験温度においては、すべての実験点が直線上に並んでおり、Eq. (2.9) で実験結果をうまく表現できていることがわかる。図に示した直線の傾きと切片より、各温度における  $k$  と  $K_{r,H_2}$  の値を求め、それを Fig. 2.5(a) と (b) に示した。図より、次の 2 式を得た。

$$k = 2.03 \times 10^{21} \exp(-460\,000/R_g T) \quad [\text{m/s}] \quad (2.10)$$

$$K_{r,H_2} = 8.52 \times 10^{16} \exp(-370\,000/R_g T) \quad [\text{m}^3/\text{mol}] \quad (2.11)$$

Fig. 2.3 中に、Eqs. (2.9)~(2.11) を用いて計算したみかけの表面反応速度定数の値を併記している。図に示されているように、求めた速度式は実験結果を非常によく再現している。

以上の結果より、成膜速度式として、次式が得られた。

$$r_G = \frac{2.44 \times 10^{16} \exp(-460\,000/R_g T)}{1 + 8.52 \times 10^{16} \exp(-370\,000/R_g T) C_{H_2}} C_A \quad [\text{m/s}] \quad (2.12)$$

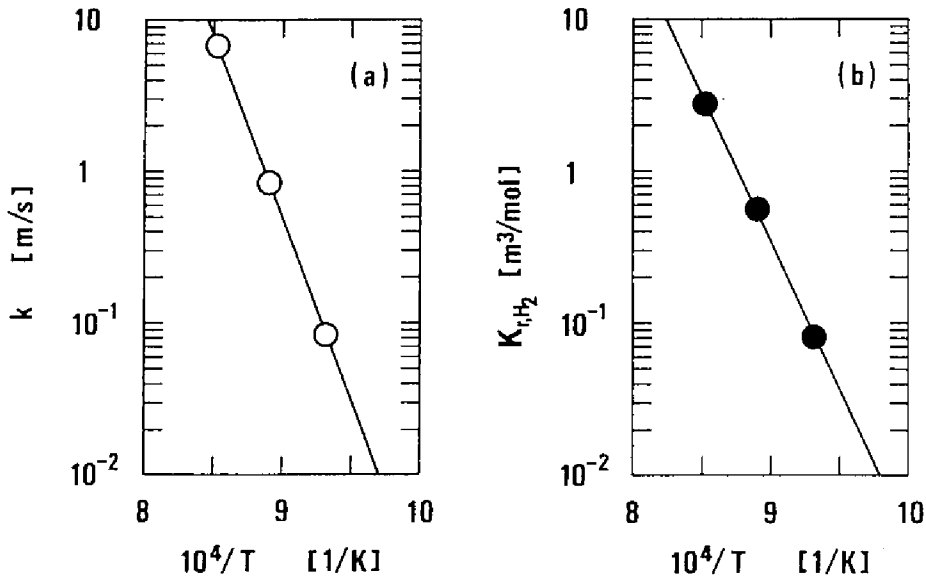


Fig. 2.5: Arrhenius plots of kinetic parameters  $k$  and  $K_{r,H_2}$ .

ただし、濃度の単位は  $\text{mol}/\text{m}^3$  である。Duchemin *et al.* は、本研究と同様に、水素希釈したシランからの多結晶シリコン製造実験を行っているが、<sup>6)</sup> 本研究で得られた成膜速度式 Eq. (2.12) を用いて、成膜速度を推算したところ、彼らの実験結果と良い一致を示した。

比較のために、水素が分子状で吸着する機構、ならびに原子状で吸着する機構を考えた場合について検討する。シラン濃度が低いとき、それぞれの機構におけるシランの表面熱分解反応速度定数  $k_S$  は次のように表される。

$$\text{水素分子吸着モデル} \quad k_S = \frac{k}{(1 + K_{H_2} C_{H_2})^2} \quad (2.13)$$

$$\text{水素原子吸着モデル} \quad k_S = \frac{k}{(1 + \sqrt{K_{H_2} C_{H_2}})^2} \quad (2.14)$$

それぞれの機構について、Fig. 2.3 に示した実験結果と最も良く一致するように、パラメータを決定し、総括表面熱分解反応速度定数  $k_S$  を再計算した結果を Fig. 2.6 に示す。水素原子吸着モデルでは、実験結果の温度依存性を再現できておらず、1123 K の計算値が実験値から大きく離れている。一方、水素分子吸着モデルでは、表面上は実験結果を再現できている。しかしなが

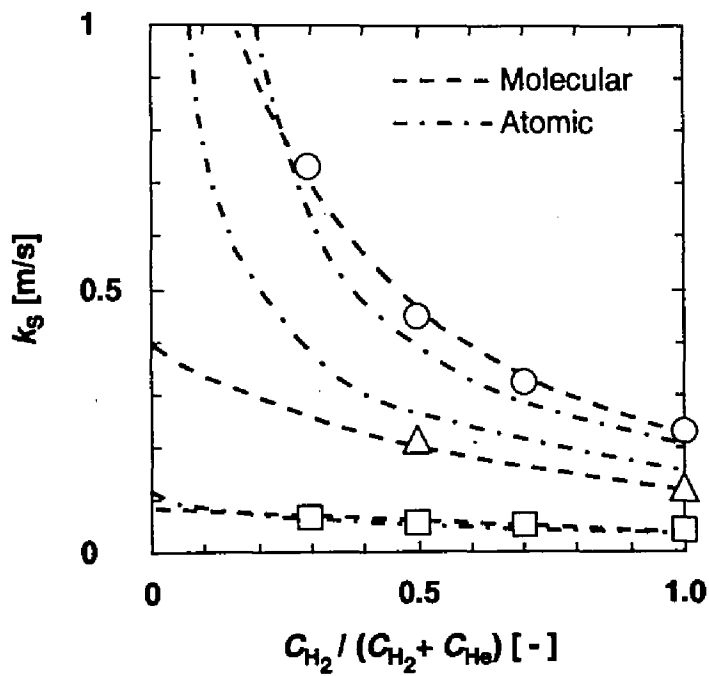


Fig. 2.6: Apparent heterogeneous silane pyrolysis rate constants calculated by use of the hydrogen adsorption models.

ら、水素の吸着平衡定数  $K_{H_2}$  では、実験結果の温度依存性を説明することはできない。このように、水素の吸着を仮定した機構では実験結果を再現できないことがわかる。

### 2.3.4 みかけの表面反応速度定数

前節で示したように、シランからの多結晶シリコン成長は複数の過程からなる非素反応であり、反応速度式は Eq. (2.7) のようになり、Arrhenius 式で表現できない。第1章 1.4.2 節の Fig. 1.11 (p. 57) に示したみかけの表面反応速度定数  $k_S$  の Arrhenius プロットが直線とならないのはこのためである。本章で求めた速度式 Eq. (2.7) とそのパラメータ Eqs. (2.10), (2.11) を用いて計算したみかけの表面反応速度定数  $k_S$  を実験値とともにプロットしたものを Fig. 2.7 に示す。図には、第1章で求めた直線も併記している。本章で求めた速度式を用いて計算した場合、みかけの表面反応速度定数は図に示したような曲線で表わされ、第1章で求めた直線よりも、実験データをより正確に表現できることがわかる。

このように、みかけの表面反応速度定数  $k_S$  は単純な Arrhenius 式で表現できず、 $k_S$  の値は水素濃度  $C_{H_2}$  に依存している。第1章ならびに本章で示した  $k_S$  の測定においては、 $k_S$  の値は反応器内で一定であると仮定して解析を行ったが、厳密には、水素濃度  $C_{H_2}$  はガス流れ方向に分布をもっており、 $k_S$  も位置によって変化していることになる。しかしながら、いずれの実験においてもシラン分率は十分低く、水素ガスは大過剰に存在しているため、反応による水素ガス濃度の変化は無視小である。よって、第1章の解析に用いたみかけの表面反応速度定数  $k_S$  が定数であるという仮定は妥当であり、本章の結果と矛盾しない。

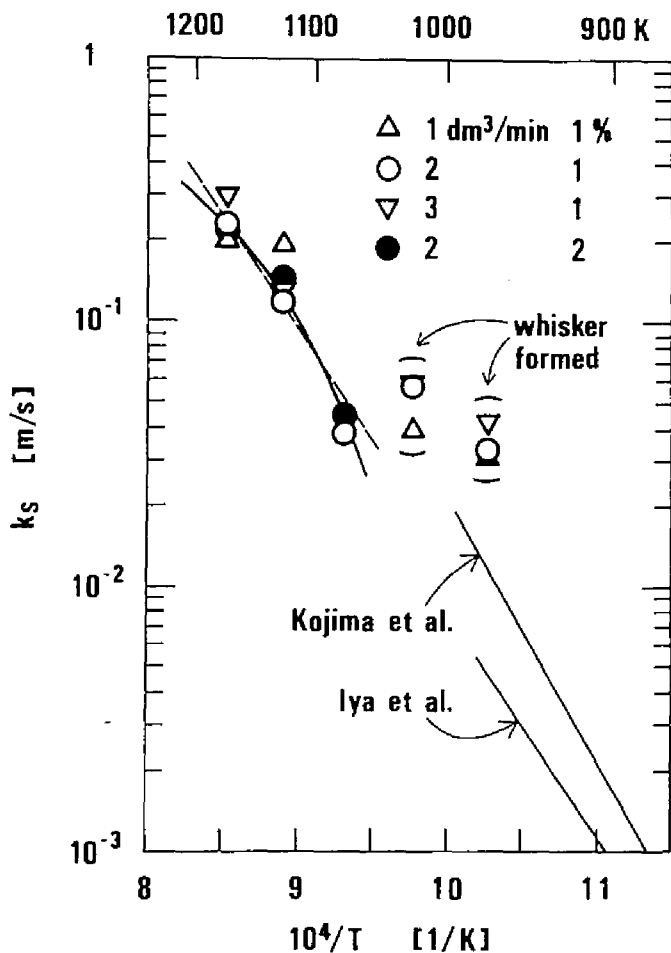
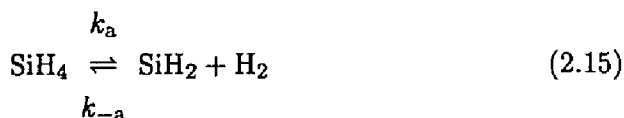


Fig. 2.7: Arrhenius plot of the surface reaction rate constant of polycrystalline silicon deposition by taking into account the hydrogen inhibition effect.

## 2.3.5 気相熱分解反応の成膜への寄与

シランからのシリコン成長に関係する気相反応については、既に多くの研究がなされている。<sup>7,8)</sup> 気相熱分解によりシリコンが生じる際には、シランはまず、次式に従い、熱分解され、シリレン  $\text{SiH}_2$  ラジカルが生じる。



こうして生じたシリレンラジカルが、膜を形成していく。文献<sup>8-11)</sup>に報告されている速度定数から計算すると、本研究で検討した水素濃度の範囲では、Eq. (2.15) の逆反応は速く、局所平衡が達成されているものと思われる。この反応の平衡は  $\text{SiH}_4$  側に大きく傾いており、気相中のシリレンラジカル濃度はかなり小さい。Tao and Hunt は、 $\text{SiH}_4$ ,  $\text{SiH}_3$ ,  $\text{SiH}_2$ ,  $\text{SiH}$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{Si}_2\text{H}_6$ ,  $\text{Si}_2\text{H}_5$ ,  $\text{H}_3\text{SiSiH}$ ,  $\text{H}_2\text{SiSiH}_2$ ,  $\text{Si}_2\text{H}_3$ ,  $\text{Si}_2\text{H}_2$ ,  $\text{Si}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{H}_8$ ,  $\text{Si}_3$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{H}_2$  の気相種と  $\text{Si}$  固体とを含む系について熱力学的平衡計算を行っており、水素大過剰の条件では、1500 K 以下で、 $\text{SiH}_2$  の濃度は他の成分に比べて無視小であることを示している。<sup>12)</sup>

シリレンの成膜確率を 1 と仮定すれば、成膜反応速度は、次式で表されるシリレンの熱運動による成長表面へのフラックス  $Z$  に等しい。

$$Z = \frac{1}{4} C_{\text{SiH}_2} v_{\text{th}} = k_{\text{S, SiH}_2} C_{\text{SiH}_2} \quad (2.16)$$

ただし、 $C_{\text{SiH}_2}$  はシリレン濃度であり、 $v_{\text{th}}$  はシリレンの熱運動速度である。

このように、シリレンの消失パスは、Eq. (2.15) の逆反応 ( $\text{SiH}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{SiH}_4$ ) と成膜反応が並列している。常圧、1073~1173 K におけるシリレンと水素との反応速度定数  $k_{-a}$  は、 $10^8 \text{ m}^3/(\text{mol}\cdot\text{s})$  以上と考えられ、<sup>8-11)</sup> 一方、Eq. (2.16) から計算されるシリレンの成膜反応速度定数  $k_{\text{S, SiH}_2}$  は、200 m/s 以上となる。水素濃度は、約  $10 \text{ mol/m}^3$  であり、単位長さあたりの気相の容積は  $6.6 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{m}$ 、成膜反応の起こる表面積は  $1.3 \times 10^{-2} \text{ m}^2/\text{m}$  である。これらの値から計算されるシリレンの気相消失速度は  $6.6 \times 10^5 C_{\text{SiH}_2}$

[mol/(m·s)], 成膜による消失速度は,  $2.6 C_{\text{SiH}_2}$  [mol/(m·s)] となり, 気相消失速度は, 成膜による消失速度に比べて,  $10^5$  倍以上大きい。反応器内には温度分布があるため, 実際の気相の寄与はこれより小さいが, 有効な反応容積を全体の 1% としてもなお気相反応による消失の方が  $10^3$  倍速い。よって, シリレンの成膜反応速度は気相反応速度に比べると無視小であると考えられる。このように気相反応は十分速く, またシリレンはほとんどすべてが Eq. (2.15) の反応で消失することから, この気相反応は局所平衡状態にあると考えることができる。文献の平衡定数データ<sup>8,9)</sup> から推算される常圧, 1073 ~ 1173 K におけるシリレンの平衡濃度は, 高々  $10^{-6}$  mol/m<sup>3</sup> であり, これから予測されるシリレンからの成膜速度すなわちシランの気相熱分解によるシリコンの成長速度は, 0.01  $\mu\text{m}/\text{min}$  のオーダーとなる。シリレン以外に,  $\text{Si}_2\text{H}_4$  などの気相種が生成しているとしても, これらの成膜速度への寄与は, いずれも, シリレンよりも小さい。本実験で得られたシリコン成長速度は 1  $\mu\text{m}/\text{min}$  のオーダーであり, シリレンからの成膜で予測される値よりも十分大きい。よって, 水素雰囲気下で測定されたシリコンの成長速度は, 主として表面熱分解反応によるものであると考えることができる。

水素以外のキャリアガスが使われている場合には, シランの気相熱分解の影響の方が大きくなり, 表面熱分解の寄与は小さくなる。Brekel and Bollen は窒素をキャリアガスとした成膜実験を行っている。<sup>13)</sup> 彼らの実験条件に対して, Eq. (2.12) を用いて成膜速度を推算すると, 実験値として報告されている値の 0.1% 以下となった。

また, Wilke *et al.* は, 低水素濃度の条件下で, シランからの多結晶シリコンの成膜速度式として, 次式を提出している。<sup>4,5)</sup>

$$R = \frac{kP_A}{1 + K_{\text{H}_2}P_{\text{H}_2} + K_A P_A} \quad (2.17)$$

$$k = 3.2 \times 10^{-3} \exp(-6800/T) \text{ mol-Si}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1} \quad (2.18)$$

$$K_{\text{H}_2} = 4.8 \times 10^{-8} \exp(10000/T) \text{ Pa}^{-1} \quad (2.19)$$

$$K_A = 0.82 \times 10^{-10} \exp(18000/T) \text{ Pa}^{-1} \quad (2.20)$$



Eq. (2.17) は、表面反応速度の次元を有しているが、彼らの実験条件では、シランは主に気相で熱分解を起こしていると考えられる。気相熱分解の場合、熱分解反応が平衡にあると仮定すれば、平衡定数から計算されるシリレン分圧は、

$$P_{\text{SiH}_2} = K_a \frac{P_A}{P_{\text{H}_2}} \quad (2.21)$$

となり、シラン分圧に比例し、水素分圧に反比例する。実際 Wilke *et al.* のパラメータでは、Eq. (2.17) の分母は、第2項が支配的で、 $R \approx (kP_A)/(K_{\text{H}_2}P_{\text{H}_2})$  となっており、成膜速度はシリレン分圧に比例している。このことから彼らの提出している成膜速度式は、気相熱分解に対するものであることがわかる。

Wilke *et al.* の成膜反応速度式 Eq. (2.17) を用いて、本研究の実験条件 (1123 K) における成膜速度を計算したところ高々 0.1  $\mu\text{m}/\text{min}$  となり、本研究の実験結果 (約 7  $\mu\text{m}/\text{min}$ ) に比べてはるかに小さい値しか得られなかった。すなわち、彼らの求めた推算式は気相熱分解支配の場合の成膜速度式であり、本研究の実験条件では適用できない。また、Eq. (2.19) において、指数関数の中が正であることに注意する必要がある。これは、高温ほど  $K_{\text{H}_2}$  が小さくなる、すなわち水素の阻害効果が小さくなることを意味しており、Fig. 2.3 に示した本研究の実験結果を説明することはできない。

Fig. 2.8 は、キャリアガス中の水素分率に対する表面熱分解と気相熱分解の反応速度の変化を示したものである。シラン分率は1%で一定とし、また、全圧は1 atm で、シランと水素以外に不活性な希釈ガスを混合したものとして計算を行った。表面熱分解による成膜速度には Eq. (2.12) を、気相熱分解による成膜速度には Eq. (2.17) を用いている。

水素濃度を増すと、気相熱分解、表面熱分解とも速度が低下しているが、気相熱分解の方がその影響が大きい。この結果、水素濃度が高い場合ほど、表面熱分解の経路の方が優勢になることがわかる。

Fig. 2.8(a) と Fig. 2.8(b) を比較すると、反応温度が比較的低い場合には、表面熱分解は水素による阻害をあまりうけないことが明瞭に示されている。

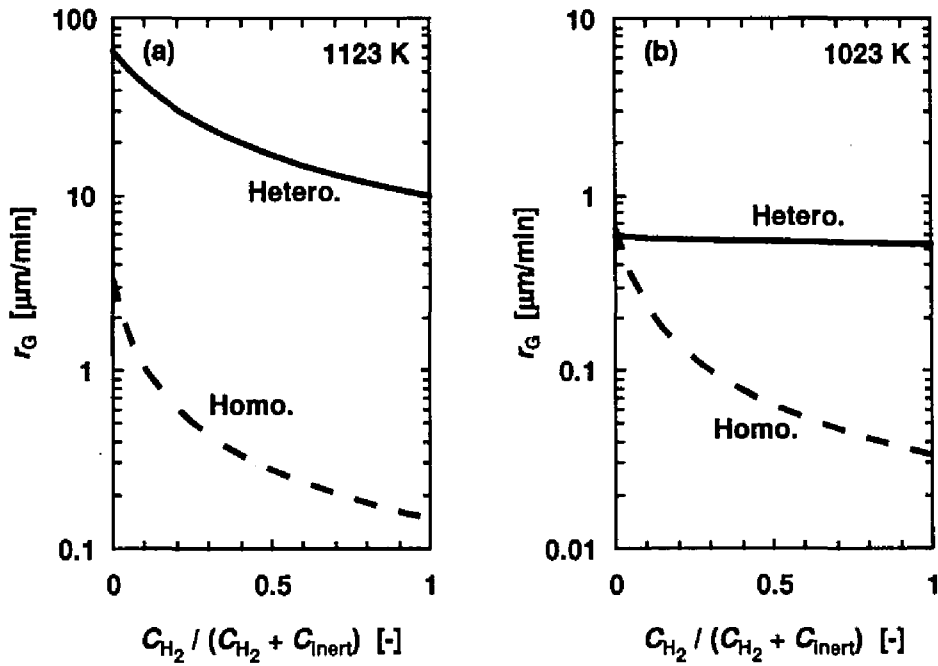


Fig. 2.8: Growth rates due to homogeneous and heterogeneous pyrolyses: (a) 1123 K, (b) 1023 K.

これはすでに実験結果で示したとおりである (Fig. 2.3, p. 70)。一方, 気相熱分解速度に与える水素濃度の影響は, 1023 K の場合と 1123 K の場合で大差がない。水素による気相熱分解速度の阻害は, 熱分解の逆反応に起因しているが, 気相熱分解反応の平衡は温度が低いほど原料シラン側に寄っており, 厳密には, 低温ほど水素による阻害効果は大きい。このように, 表面熱分解と気相熱分解では水素による反応阻害効果の温度依存性が異なるため, 反応温度が低いほど水素濃度が熱分解経路に与える影響は大きくなる。

また, キャリアガスの組成が同じであれば, 温度が低いほど, 表面熱分解の寄与が小さくなるが, これは, 表面熱分解と気相熱分解の活性化エネルギーの違いによるものである。

気相熱分解と表面熱分解の寄与は, 装置形状 ( $V/S$ ) に依存しており, Fig. 2.8 の計算結果は  $V/S$  によって変化するが, 図より, 一般に, 反応温度が高く, 水素濃度が高いほど, 表面熱分解経路が優勢となることがわかる。

以上より, シランからの多結晶シリコン成膜においては, 実験条件, 特に水素濃度によって, 反応経路が変化し, それぞれの反応経路について, 異なる反応速度式を適用する必要があることが示された。また, 気相熱分解を経由するシリコン成長と, 表面熱分解を経由するシリコン成長とでは水素による阻害の機構が異なることが明らかとなった。

## 2.4 結論

シラン-水素-ヘリウム系からの多結晶シリコンの成膜速度を, 基板温度 973 ~1173 K の条件下で二重管型ロッドリアクターを用いて測定し, 得られた結果と, 数値シミュレーションとの比較によって, 成長反応速度定数を推算した。その結果, 水素ガスの存在によって, 成膜速度が低下することを明らかにした。

また, 気相反応速度定数ならびに既往の成膜速度式を用いて, 本研究の実験

条件では、シランは気相ではなく成長表面で熱分解していることを確認した。

以上の結果を基に、シランの表面熱分解の反応機構を提出し、総括反応速度式と速度パラメータを決定した。

## 2.5 記号説明

$C_A$	molar concentration of silane	[mol/m <sup>3</sup> ]
$C_{H_2}$	molar concentration of hydrogen	[mol/m <sup>3</sup> ]
$\hat{C}_p$	specific heat capacity of gas mixture	[J/(kg·K)]
$C_{SiH_2}$	molar concentration of silylene	[mol/m <sup>3</sup> ]
$C_T$	mole density of gas mixture	[mol/m <sup>3</sup> ]
$D_A$	diffusivity of silane	[m <sup>2</sup> /s]
$F_A$	mole flow rate of silane	[mol/s]
$g$	gravitational acceleration	[m/s <sup>2</sup> ]
$K_A$	adsorption equilibrium constant of silane	[m <sup>3</sup> /mol]
$K_{H_2}$	adsorption equilibrium constant of hydrogen	[m <sup>3</sup> /mol]
$K_{r,H_2}$	kinetic parameter which appears in Eq. (2.7)	[m <sup>3</sup> /mol]
$k$	kinetic parameter which appears in Eq. (2.7)	
$k_a$	rate constant of the homogeneous silane pyrolysis	[s <sup>-1</sup> ]
$k_{-a}$	rate constant of the reaction of silylene and hydrogen	[m <sup>3</sup> /(mol·s)]
$k_S$	overall surface reaction rate constant	[m/s]
$k_{S,SiH_2}$	surface reaction rate of silylene	[m/s]
$k_y$	mass transfer coefficient of silane	[mol/(m <sup>2</sup> ·s)]
$L$	length of a substrate rod	[m]
$M_A$	molecular weight of silane	[kg/mol]
$M_{Si}$	atomic weight of silicon	[kg/mol]
$P$	total pressure of gas mixture	[Pa]
$P_L$	$P$ at the exit of the reactor	[Pa]
$Q$	volumetric flow rate of gas mixture	[m <sup>3</sup> /s]
$R_g$	gas constant, 8.314 J/(mol·K)	
$R_S$	radius of a substrate rod	[m], [mm]
$R_W$	inner radius of the reactor tube	[m], [mm]
$r$	radial coordinate	[m], [mm]
$r_G$	growth rate of silicon	[m/s], [μm/min]
$r_S$	surface reaction rate	[mol/(m <sup>2</sup> ·s)]
$T$	absolute temperature	[K]

$T_W$	temperature of cooling water	[K]
$v_r$	radial component of gas velocity	[m/s]
$v_{th}$	thermal velocity of silylene	[m/s]
$v_z$	axial component of gas velocity	[m/s]
$x_A$	conversion of silane	[-]
$y_A$	mole fraction of silane	[-]
$y_{H_2}$	mole fraction of hydrogen	[-]
$z$	axial coordinate	[m], [cm]

*Greek letters*

$\rho$	density of gas mixture	[kg/m <sup>3</sup> ]
$\lambda$	thermal conductivity of gas mixture	[W/(m·K)]
$\mu$	viscosity of gas mixture	[Pa·s]
$\omega_A$	mass fraction of silane	[-]

*Subscripts*

0	inlet of the reactor
A	silane
cal	calculated values
H <sub>2</sub>	hydrogen
S	surface of the substrate
SiH <sub>2</sub>	silylene

## 2.6 引用文献

- 1) J. Y. W. Seto: J. Electrochem. Soc., **122**, 701 (1975).
- 2) W. A. P. Claassen, J. Bloem, W. G. J. N. Valkenburg and C. H. J. van den Brekel: J. Cryst. Growth, **57**, 259 (1982).
- 3) K. F. Jensen and D. B. Graves: J. Electrochem. Soc., **130**, 1950 (1983)
- 4) T. E. Wilke, K. A. Turner and C. G. Takoudis: Chem. Eng. Sci., **41**, 643 (1986).
- 5) J. P. Denton, T. E. Wilke, G. W. Neudeck and C. G. Takoudis: *Proc. World Congress III of Chem. Eng.*, Tokyo, 1986, 5a-154, p. 294 (1986).
- 6) M. J.-P. Duchemin, M. M. Bonnet and M. F. Koelsch: J. Electrochem. Soc., **125**, 637 (1978).
- 7) J. H. Purnell and R. Walsh: Proc. Roy. Soc. (London) A, 543 (1966).
- 8) R. T. White, R. L. Espino-Rios, D. S. Rogers, M. A. Ring and H. E. O'Neal: Int. J. Chem. Kinet., **17**, 1029 (1985).
- 9) M. Coltrin, R. J. Kee and J. A. Miller: J. Electrochem. Soc., **131**, 425 (1984).
- 10) G. Inoue and M. Suzuki: Chem. Phys. Lett., **122**, 361 (1985).
- 11) J. M. Jasinski and J. O. Chu: J. Chem. Phys., **88**, 1678 (1988).
- 12) M. Tao and L.-P. Hunt: J. Electrochem. Soc., **139**, 806 (1992).
- 13) C. H. J. van den Brekel and L. J. M. Bollen: J. Electrochem. Soc., **54**, 310 (1981).

## 第3章

# 近似モデルによるシランからの多結晶シリコン成長の速度解析

### 3.1 緒言

現在、電子部品材料には、単結晶、多結晶、非晶質、微結晶といった様々な形態で、多くのシリコンが使用されている。電子部品のベースとなる単結晶シリコン基板製造の中間原料である多結晶シリコンインゴットは、棒状基板型反応器（ロッドリアクター）を用いて、高温、高水素濃度の条件下で、常圧熱 CVD 法により製造されている。シランの熱分解については、多くの報文があるにもかかわらず、多くは、減圧、低温、低水素濃度での研究であり、<sup>1-5)</sup> 多結晶シリコンインゴット製造プロセスに関する研究は少ない。<sup>6-8)</sup> 特に 1000 K 以上の高温域での速度データは皆無である。反応器の合理的設計法の確立のためには、高温域での速度解析が必要であるが、一般に CVD 反応は高速であり、高温域では、系が拡散律速となりやすく、物質移動の影響を排した真の反応速度定数を求めるが困難となっている。このような条件下で反応速度定数を求めるためには、できるだけ物質移動の影響を排除できるような装置形状ならびに実験条件を選び、なおかつ、数値シミュレーションにより、実験データに含まれる物質移動の影響を評価し、その影響を除いた真の反応速



88 第3章. 近似モデルによるシランからの多結晶シリコン成長の速度解析  
度定数を求める必要がある。

本章では、高水素分圧、1000 K 以上の高温という条件下での常圧熱 CVD 法によるシランからの多結晶シリコン成長の表面反応速度解析に用いることのできる解析方法を検討するとともに、第1章で示した実験結果が、どの程度物質移動の影響を含んでいるのかを検証する。解析方法としては、

1. Navier-Stokes モデル
2. 単純層流モデル
3. 境膜モデル

の3つを考え、それぞれの方法で数値シミュレーションを行うとともに、表面反応律速を仮定した場合についても、表面反応速度定数を求め、比較検討を行う。

## 3.2 実験

本章で解析を行う実験データは、第1章で得られたものである。モデリングの対象としている反応器は、Fig. 1.1 (p. 41) に示した二重管型ロッドリアクターである。反応ガスの流路断面積を約  $1.6 \text{ cm}^2$  と小さくし、ガス線速度を大きく保つことによって、系が拡散律速とならないよう留意している。基板は、直径約 4 mm、長さ約 30 cm の単結晶シリコン棒であり、実験条件の概略は、基板温度  $T_S = 1073 \sim 1173 \text{ K}$ 、全ガス流量  $Q_0 = 1.0 \sim 3.0 \text{ dm}^3/\text{min}$ 、原料シラン分率  $y_{A0} = 0.010 \sim 0.020$  である。

実験中、シリコン棒の写真撮影を数回行い、棒直径の変化を測定するとともに、ガスクロマトグラフィーにより出口ガス中のシラン濃度を測定した。30 分間または1時間反応させた後、シリコン棒を取り出し、数カ所の軸方向位置で切断し、走査型電子顕微鏡で表面と断面を観察した。

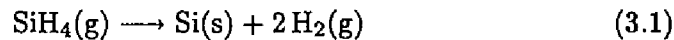
典型的な実験結果は、Fig. 1.7 (p. 52) に示したような成長膜厚分布や Fig. 1.9

(p.54) に示したようなシラン反応率となっている。本章では、3種類のモデル式を用いて、これらの実験データを解析する。

### 3.3 反応速度式

シランの熱分解は基板表面と気相の両方で起こりうるが、第2章 2.3.5 節 (p.78) で検証したように、水素濃度が高い場合には、シランの熱分解は主に基板表面で起こる。これは、水素濃度が高い場合には、気相熱分解の逆反応(シリレンと水素の結合)が速く、結果的にシリレン生成速度が小さくなるためである。そこで、以下の解析では表面熱分解のみを考える。

総括の反応式は、次式のように書ける。



第2章 2.3.4 節 (p.76) で述べたように、シランの表面熱分解反応は複数の過程からなるが、シラン濃度が低い範囲では、表面反応速度はシラン濃度に対して1次となることが知られている。<sup>9-11)</sup> 本章では反応速度式は1次として扱うことにする。すなわち、シランの表面熱分解反応速度  $r_s$  [mol/(m<sup>2</sup>·s)] は、

$$r_s = k_s C_{\text{AS}} \quad (3.2)$$

と表せる。ただし、 $k_s$  は総括表面反応速度定数である。

表面反応速度とシリコン棒成長速度の関係は、次式で与えられる。

$$r_G = M_{\text{Si}} r_s / \rho_{\text{Si}} \quad (3.3)$$

実験よりシリコン棒成長速度  $r_G$  が得られるので、反応表面でのシラン濃度がわかれば、Eqs. (3.2), (3.3) から  $k_s$  を決定することができる。あるいは、総括表面反応速度定数  $k_s$  を仮定すれば、Eq. (3.2) の反応速度式を用いて設計方程式を解くことにより、シランの出口反応率を求めることができる。よって、反応率の実験値からも  $k_s$  を決定することができる。近似モデルでは、簡単のため後者の方法を用いている。

## 3.4 数学モデル

### 3.4.1 Navier-Stokes モデル

まず3つのモデルのうちで最も厳密な Navier-Stokes モデルを示す。詳細は、既に、第1章 1.3.1 節 (p.45) に示しているので、ここでは概略のみを示す。

今回作製した二重管型反応器は形状が単純であるので、Navier-Stokes 方程式も簡単な形となる。基礎方程式を Eqs. (3.4)~(3.7) に示す。

$$\frac{\partial}{\partial z} (\rho v_z) = 0 \quad (3.4)$$

$$\rho v_z \frac{\partial \omega_A}{\partial z} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \rho D_A \frac{\partial \omega_A}{\partial r} \right) \quad (3.5)$$

$$\rho \frac{\partial v_z}{\partial z} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \mu \frac{\partial v_z}{\partial r} \right) - \frac{\partial P}{\partial z} - \rho g \quad (3.6)$$

$$\rho \hat{C}_p v_z \frac{\partial T}{\partial z} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \lambda \frac{\partial T}{\partial r} \right) \quad (3.7)$$

ただし以下の仮定を用いている。

1. 軸方向の拡散は無視できる。
2. 気体は理想気体とみなせる。
3. シラン濃度は十分低く、反応に伴う容積変化は無視できる。
4. 流速の半径方向成分は無視小である。

反応器入口での境界条件としては、次式で示す平坦な温度・速度・濃度分布を仮定した。

$$v_z = Q_0 / \left[ \pi (R_W^2 - R_S^2) \right], \quad T = T_0, \quad \omega_A = \omega_{A0} \quad (z = 0) \quad (3.8)$$

基板表面および反応管壁における境界条件は、

$$v_z = 0, \quad T = T_S, \quad \frac{\partial \omega_A}{\partial r} = \frac{k_S \omega_A}{D_A}, \quad (r = R_S) \quad (3.9)$$

$$v_z = 0, \quad T = T_W, \quad \frac{\partial \omega_A}{\partial r} = 0, \quad (r = R_W) \quad (3.10)$$

である。ただし、 $T_S$  は軸方向に一定とした。なお、反応ガスは 98% 以上水素であるので、ガスの物性値は水素の物性値に等しいと考えた。また、物性値は温度のみの関数として扱った。水素中のシランの拡散係数  $D_A$  ならびに水素の粘度  $\mu$ 、熱伝導度  $\lambda$ 、比熱容量  $\hat{C}_p$  の推算に用いた式は、それぞれ、第 1 章 (p. 46) の Eqs. (1.9), (1.10), (1.11), (1.12) に示している。

これらの式を有限差分法で数値的に解いた。密度  $\rho$ 、流速  $v_z$ 、シランの質量分率  $\omega_A$ 、温度  $T$  について差分方程式を導出し、半径方向には中心差分法、軸方向には前進差分法を用い、陽解法で解いた。用いたメッシュは半径方向 10、軸方向 30000 である。

境界条件の Eq. (3.9) に総括表面反応速度定数  $k_S$  が含まれるため、 $k_S$  の推定には試行計算が必要となる。 $k_S$  を仮定すれば、モデル計算によって、反応器内のガス流速、温度、シラン濃度の分布が求まり、基板表面でのシラン濃度を Eqs. (3.2), (3.3) に代入すれば、軸方向の多結晶シリコン成長速度  $r_G$  の分布が得られる。Marquardt の非線形最小自乗法により、SEM 観察で実測された成長速度分布を最もよく表現する反応速度定数  $k_S$  の値を求めた。最適値は初期仮定値に依存せず、5, 6 回の試行計算により収束した。

### 3.4.2 単純層流モデル

近似モデルの一つとして、単純層流モデルを考える。単純層流モデルでは、反応器内のガス流れは完全に発達した層流であるとみなし、温度と流速を半径位置  $r$  のみの関数として表わす。後述するように、Navier-Stokes モデルによる解析の結果では、反応器内の速度と温度の分布は流れ方向にほとんど変化しておらず、単純層流モデルは、良い近似を与えることが期待できる。

基礎式は、Navier-Stokes モデルの Eqs. (3.5)~(3.7) に含まれる軸方向微分項を

$$\partial v_z / \partial z = 0, \quad \partial T / \partial z = 0 \quad (3.11)$$

と置くことによって得られる。その結果、単純層流モデルの基礎式は、次のようになる。

$$\rho v_z \frac{\partial \omega_A}{\partial z} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \rho D_A \frac{\partial \omega_A}{\partial r} \right) \quad (3.12)$$

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left( r \mu \frac{dv_z}{dr} \right) = \frac{P_L - P_0}{L} \quad (3.13)$$

$$\frac{d}{dr} \left( r \lambda \frac{dT}{dr} \right) = 0 \quad (3.14)$$

ただし、 $(P_L - P_0)/L$  は反応管内の圧力勾配 ( $< 0$ ) である。なお、第1章で示したように、浮力の影響はほとんど認められなかったので、近似モデルでは、浮力項を省略している。

境界条件は Navier-Stokes モデルと同様で、反応器入口でのシラン分率は半径方向に一定 ( $\omega_A = \omega_{A0}$ ) とし、基板表面および反応管壁における境界条件は Eqs. (3.9), (3.10) と同じとした。

なお、水素中のシランの拡散係数  $D_A$  には、Navier-Stokes モデルと同じ Eq. (1.9) (第1章 p.46) を用いたが、水素の粘度  $\mu$  と熱伝導度  $\lambda$  については、Navier-Stokes モデルで用いた Eq. (1.10) と Eq. (1.11) をべき関数で近似した次の式を用いた。

$$\mu = 2.369 \times 10^{-7} T^{0.6389} \quad [\text{Pa} \cdot \text{s}] \quad (3.15)$$

$$\lambda = 2.392 \times 10^{-3} T^{0.7579} \quad [\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})] \quad (3.16)$$

Navier-Stokes モデルに基づく基礎方程式は相互に複雑な連立関係にあったが、単純層流モデルでは、微分方程式が単純で、求解が容易である。物質収支式のみには  $\rho$  が含まれるため、温度場と速度場は、濃度場から独立して解くことができる。水素の熱伝導度  $\lambda$  をべき関数で近似しているため、伝熱方程式 Eq. (3.14) は解析的に解け、次の温度分布を得る。

$$T = \left[ T_S^{1.758} - \left( T_S^{1.758} - T_W^{1.758} \right) \frac{\ln(r/R_S)}{\ln(R_W/R_S)} \right]^{1/1.758} \quad (3.17)$$

速度分布は Eq. (3.13) を積分すれば、以下のように得られる。

$$v_z = \frac{P_L - P_0}{2L} \cdot \frac{\int_{R_S}^r \frac{\tau}{\mu} d\tau \int_{R_S}^{R_W} \frac{1}{\tau\mu} d\tau - \int_{R_S}^{R_W} \frac{\tau}{\mu} d\tau \int_{R_S}^r \frac{1}{\tau\mu} d\tau}{\int_{R_S}^{R_W} \frac{1}{\tau\mu} d\tau} \quad (3.18)$$

この積分を解析的に実行するのは困難であるので、Simpson 法により数値的に積分を行った。式に含まれる圧力勾配  $(P_L - P_0)/L$  については、全ガス流量が入口条件と等しくなるように、すなわち

$$\int_{R_S}^{R_W} 2\pi r v_z(r) \rho(r) dr = Q_0 \rho_0 \quad (3.19)$$

となるように決定した。ただし、 $Q_0 \rho_0$  は反応器入口における全ガス質量流量である。

得られた温度場と速度場中で Eq. (3.12) を解けば、シラン反応率を計算することができる。この計算には有限差分法を用いた。

表面反応速度定数  $k_S$  を仮定すれば、反応器内のシラン濃度分布、シラン反応率が求まる。試行計算を繰り返し、実測値と一致する出口反応率を与える表面反応速度定数  $k_S$  の値を決定した。単純層流モデルは、求解手順は煩雑であるが、いずれの過程も簡便な手法を用いることができるため、計算所用時間は Navier-Stokes モデルよりもはるかに短い。

### 3.4.3 境膜モデル

さらにガス流れ、温度・速度分布を簡略化した境膜モデルを考えた。ガスは押し出し流れで流れ、温度・濃度境膜を基板側に仮定し、気相中の温度と組成は一定とみなした。

シランの物質収支より、次式を得る。

$$F_{A0} \frac{dx_A}{dz} = 2\pi R_S r_S \quad (3.20)$$

$$r_S = k_S C_{AS} = k_y (y_A - y_{AS}) \quad (3.21)$$

ただし,  $k_y$  は総括物質移動係数で軸方向に変化する。

Eq.(3.21) より, 基板表面におけるシラン濃度  $C_{AS}$  は,

$$\begin{aligned} C_{AS} &= C_{TS} y_{AS} = C_{TS} \frac{k_y}{k_S C_{TS} + k_y} \frac{C_A}{C_T} \\ &= \frac{k_y}{k_S C_{TS} + k_y} \frac{C_{A0} (1 - x_A)}{T_S/T_0} \end{aligned} \quad (3.22)$$

となり, シランの反応率で表せる。 $C_{AS}$  は, バルク相温度によらない形となっている。Eq.(3.22) を Eq.(3.20) に代入すれば, 基礎式として, 次式を得る。

$$\frac{dx_A}{dz} = \frac{2\pi R_S}{Q_0} K \frac{1 - x_A}{T_S/T_0} \quad (3.23)$$

ただし,  $K$  は, 物質移動の影響を含んだ総括の速度定数であり,

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{k_S} + \frac{C_{TS}}{k_y} \quad (3.24)$$

で定義される。Eq.(3.23) を積分すれば,

$$1 - x_A = \exp\left(-\frac{2\pi R_S}{Q_0} K \frac{T_0}{T_S} z\right) \quad (3.25)$$

となり, 軸方向位置  $z$  とシラン反応率  $x_A$  の関係が求まる。

Eq.(3.25) を用いれば, シラン反応率の実験データから  $K$  を求めることができる。 $C_{TS}/k_y$  の値を実験的に決定するか推算することができれば, Eq.(3.24) により,  $k_S$  を求められる。なお, 境膜物質移動係数  $k_y$  が十分大きく, 反応律速の場合には, Eq.(3.24) 右辺の第2項が無視でき,  $K \approx k_S$  となるため, 直ちに総括表面反応速度定数  $k_S$  を求めることができる。

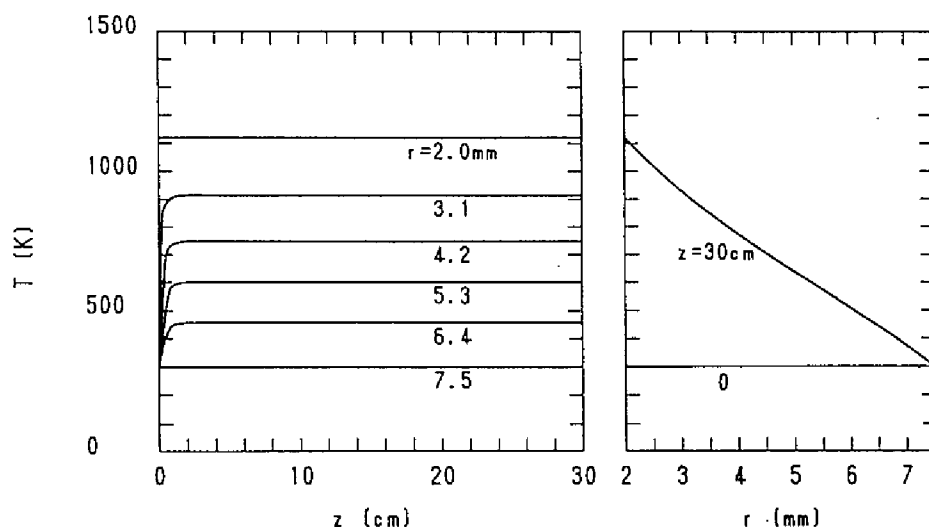


Fig. 3.1: Temperature distribution in the double-tube rod reactor calculated by use of the Navier-Stokes model.

## 3.5 解析結果と考察

### 3.5.1 Navier-Stokes モデル解析の結果

#### Navier-Stokes モデルによる計算結果

Navier-Stokes モデル解析によって求めた反応器内の温度分布を Fig. 3.1 に示す。温度分布は、反応器入口近くで直ちに定常となり、軸方向にはほとんど変化しておらず、半径方向にはほぼ直線的分布となることがわかる。また、ガス流量が変化しても、 $z = 2 \text{ cm}$  以下で定常分布となり、流量が温度分布に与える影響は小さかった。Fig. 3.2 に流速分布の計算値を示す。流れは反応器出口においても層流助走段階にあり、速度分布はほとんど昇温に伴う膨張だけで決定されている。Fig. 3.3 にシランの質量分率分布の計算値を示す。半径方向の組成の勾配は小さく、拡散律速でない条件で実験が行われたことが確認できる。ただし、ガス流量が小さくなると半径方向のシランの質量分率勾配が大きくなる傾向が認められた。得られた質量分率分布よりシランの



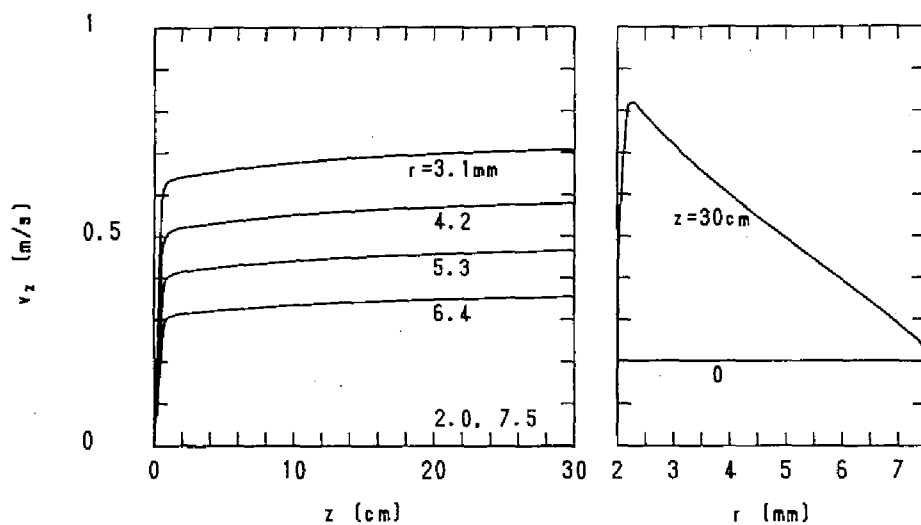


Fig. 3.2: Velocity distribution in the double-tube rod reactor calculated by use of the Navier-Stokes model.

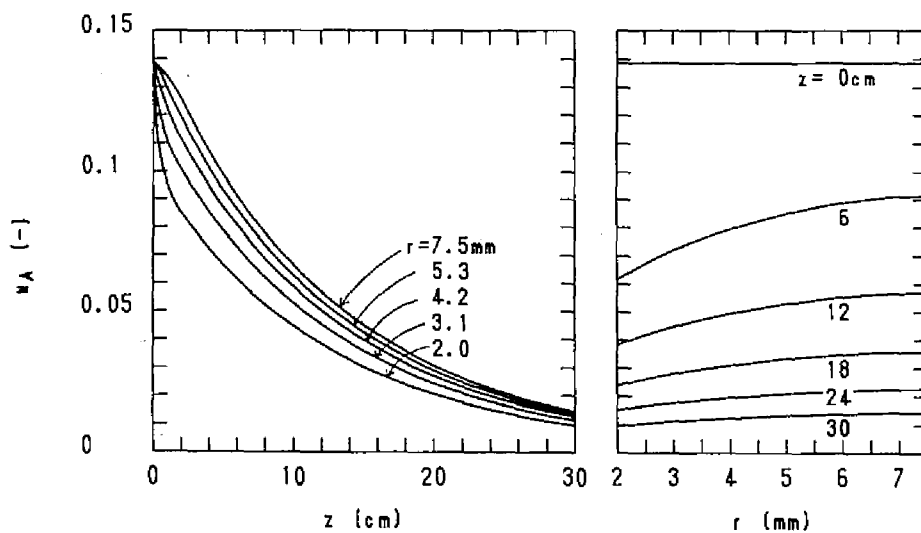


Fig. 3.3: Silane distribution in the double-tube rod reactor calculated by use of the Navier-Stokes model.

軸方向拡散の程度を検討したところ、対流輸送量の 0.5% 程度であり、無視小であることが確認できた。

### 3.5.2 近似モデル解析の結果

前節で示したように、二重管型ロッドリアクターでは、流れの状態が単純で、完全な拡散律速にもなっていないことから、より単純なモデルを用いても、十分な解析が行える可能性がある。次に、軸方向の速度・温度変化を無視した単純層流モデルと半径方向の温度・濃度変化を基板近傍の境膜中にだけ考慮した境膜モデルの 2 種類の近似モデルによる計算結果を示す。

#### 単純層流モデルによる計算結果

単純層流モデルによって求めた、温度分布、流速分布、質量分率分布を Figs. 3.4(a), (b), (c) に示す。

温度分布ならびにシラン分率の分布は、Navier-Stokes モデルの結果とよく一致しており、層流モデルで十分な精度のシミュレーションが可能であることを示している。しかし、流速分布は、Navier-Stokes モデルによる計算結果と異なっている。単純層流モデルでは、流速の最大値が Navier-Stokes モデルよりも、半径の大きな側に寄っているが、これは、半径方向の全圧分布を無視しているためである。実際の最大流速は、密度の違いに影響され、Navier-Stokes モデルで得られた結果のように、より温度の高い、基板に近い位置に現われると考えられる。しかし、Navier-Stokes モデルでも、入口境界条件として平坦な流速分布を仮定したこと、ならびに、流速の半径方向成分を無視していることから、完全に厳密な流速分布が得られているわけではない。真の流速分布は、Navier-Stokes モデルによる計算結果と単純層流モデルによる計算結果との間の状態にあると思われる。なお、後述するように、この流速分布の違いは、表面反応速度定数の推定値という最終結果にはほとんど影響しておらず、反応速度解析を目的とする限り、単純層流モデルは十分妥当な計算結

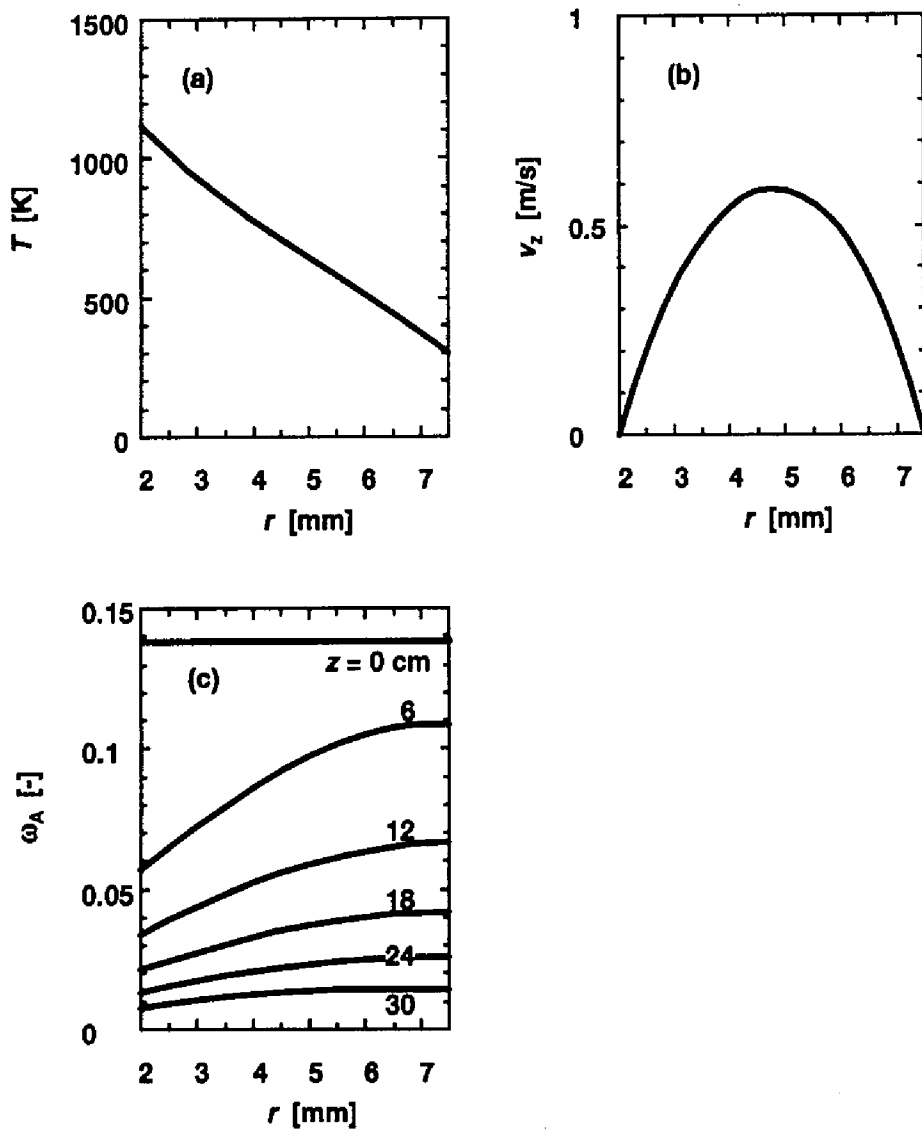


Fig. 3.4: Calculated results by use of the simplified laminar flow model: (a) Temperature distribution, (b) Velocity distribution, (c) Silane mass fraction distribution.

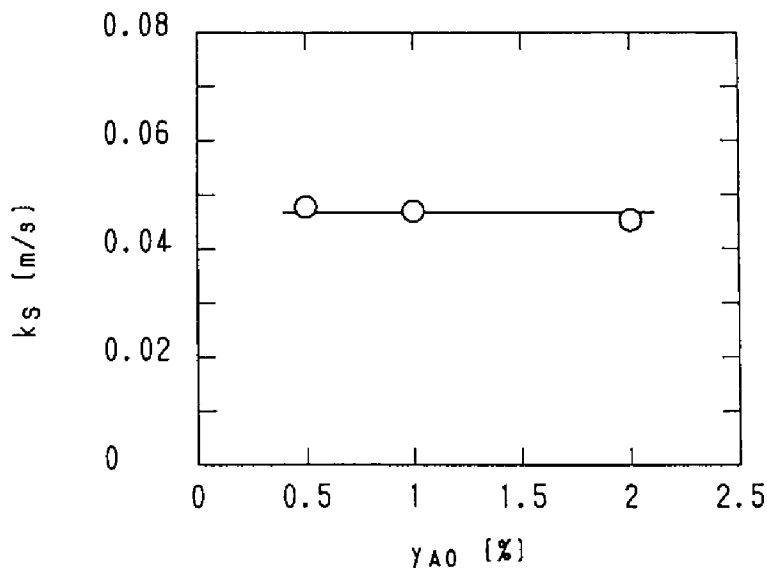


Fig. 3.5: Dependence of apparent surface reaction rate constant on silane concentration.

果を与えている。

単純層流モデルを用い、1次反応速度仮定の検証を行った。原料ガス中のシランのモル分率を0.5~2%の範囲で変化させて測定した表面反応速度定数 $k_s$ の値をFig. 3.5に示す。図より、本実験条件の範囲内では表面反応速度定数がシラン濃度によらず、反応速度はシラン濃度に対して1次であることが確認できる。

単純層流モデルによる解析の結果得られたみかけの表面反応速度定数 $k_s$ のアレニウスプロットについては、他のモデルの結果と併せて、次の第3.5.3節で示す(p. 105)。

#### 境界膜モデルによる計算結果

Eq. (3.25)により、実測出口シラン反応率の値から求めた $1/K$ の値をFig. 3.6に示す。横軸はレイノルズ数の逆数 $1/Re$ としている。境界膜モデルで求めら

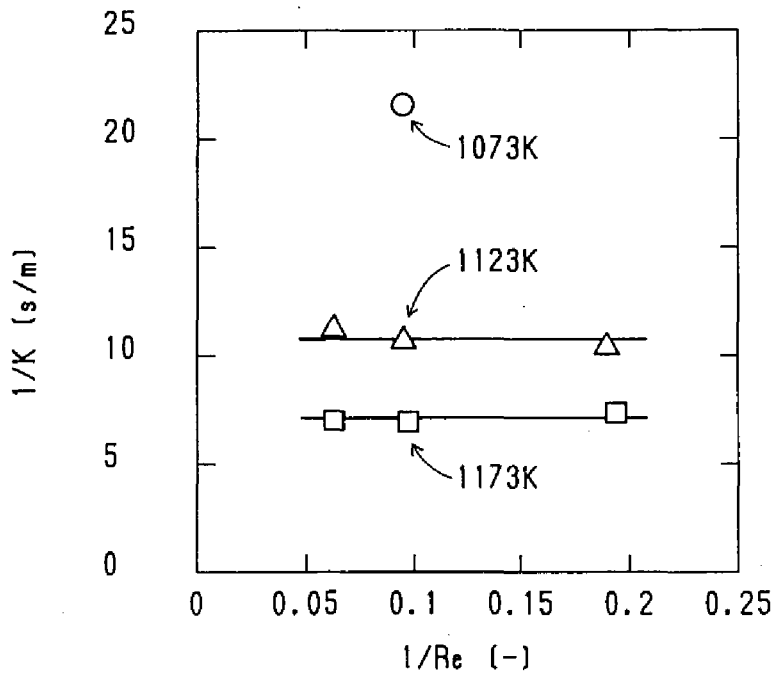


Fig. 3.6: Dependence of parameter  $K$  on the Reynolds number.

れたみかけの総括反応速度定数  $K$  には物質移動の影響が含まれているため、実験で決定した  $K$  から表面反応速度定数  $k_s$  を求めるには、Eq. (3.24) 中の物質移動抵抗を表わす項  $C_{TS}/k_y$  の値を知る必要がある。これには推算式による方法と実験結果のみから求める方法とがある。まず、完全発達層流の場合の二重管環状部流れにおける壁面への伝熱に関する実験結果<sup>13-15)</sup> や、摩擦係数の理論式などから、アナロジーによって物質移動抵抗  $C_{TS}/k_y$  を推算した。しかしながら、実験で観測された反応抵抗と物質移動抵抗の和である  $1/K$  に比べて、これらの方法で推算された物質移動抵抗  $C_{TS}/k_y$  は過大となり、本実験では、物質移動が完全発達層流で予想される速度よりも促進されていることがわかった。一般に、高速な表面反応が起こっている場合には、反応による流れ方向のガス組成の変化が大きく、濃度に関して層流助走状態となることや、半径方向にバルク流れが生じることなどから、物質移動が完全発達層流の場合よりも促進される。このため、本実験でも実際の物質移動が完全発達層流の場合よりも増大していたものと考えられる。そこで、実験結果のみから物質移動抵抗  $C_{TS}/k_y$  を決定することとした。

Fig. 3.6 に示されるように、本実験条件の範囲では、 $K$  はレイノルズ数にほとんど依存していない。また、反応抵抗  $1/k_s$  に比べて、物質移動抵抗  $C_{TS}/k_y$  の温度依存性は小さいと考えられるから、物質移動抵抗  $C_{TS}/k_y$  は流量、温度によらず定数であるとして、その値を実験データから推定した。みかけの1次反応速度定数  $k_s$  がアレニウス式  $k_{s0} \exp(-E/R_g T)$  で表わされるとすると Eq. (3.24) は次のようになる。

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{k_{s0} \exp(-E/R_g T)} + \frac{C_{TS}}{k_y} \quad (3.26)$$

この式に含まれる未知パラメータは  $k_{s0}$ ,  $E$ ,  $C_{TS}/k_y$  の3つであるので、3種の基板温度における実験データより、これらの値を決定することができる。解析にあたっては、 $1/K$  の実験値についても、各温度での平均値を用いた。得られたパラメータの値は、 $k_{s0} = 7.83 \times 10^9$  m/s,  $E = 230$  kJ/mol,  $C_{TS}/k_y = 5.01$  s/m である。Fig. 3.6 に示したみかけの反応抵抗  $1/K$  に占める物質移動抵抗  $C_{TS}/k_y$  の割合は、1073 K で約 20%, 1123 K で約 45%, 1173 K で約 70% となっている。

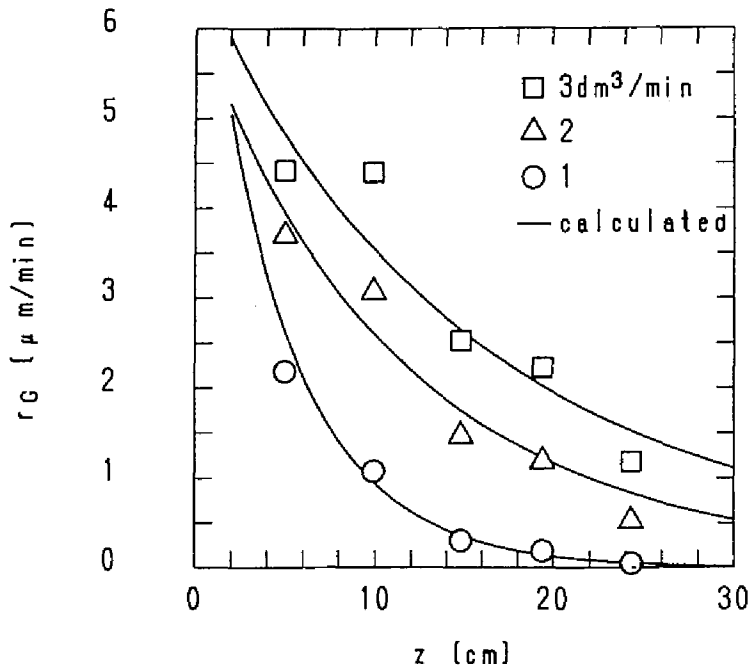


Fig. 3.7: Experimental and calculated growth rates of polycrystalline silicon (the Navier-Stokes model)

境膜モデルによる解析の結果得られたみかけの表面反応速度定数  $k_s$  のアレニウスプロットについては、他のモデルの結果と併せて、次の第 3.5.3 節で示す (p. 105)。

### 3.5.3 モデル計算による成膜速度分布と表面反応速度定数

Navier-Stokes モデルの場合の、非線形最小自乗法によるカーブフィッティングの結果を Fig. 3.7 に示す。原料ガス流量にかかわらず、計算値は実測値を良く表している。単純層流モデルと境膜モデルで求めた  $k_s$  を用いて計算した成長速度分布と実測分布との比較を Fig. 3.8 に示す。両モデルとも原料ガス流量にかかわらず、計算値は実測値に近い値を示している。3 つのモデルのいずれもが、成膜速度の実験結果を、よく再現しているが、これは、それぞれのモデル式を用いたフィッティングの結果得られた反応速度定数を用

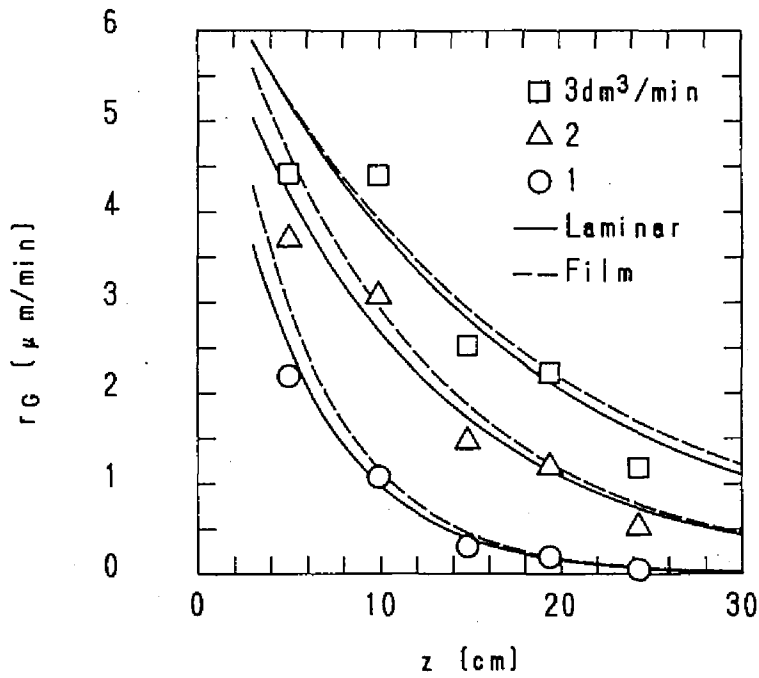


Fig. 3.8: Growth rate profiles estimated by the simplified laminar flow model and the film model.



いた再計算結果であるためである。フィッティングの結果得られる速度定数の値は、用いたモデル式によって異なっている。モデル解析が物質移動の影響を正しく評価できていない場合には、得られた速度定数の値は物質移動の影響を含むことになり、実験装置や実験条件が異なり、物質移動の影響が変化した場合には、適用できない。

成長速度の Navier-Stokes モデルによる解析から得られた総括表面反応速度定数  $k_S$  の値は、すでに Fig. 1.11 (p. 57) に示した。ガス流量と  $k_S$  の間に相関はなく、Navier-Stokes モデル解析によって、物質移動を正しく評価できている。実験より得られた  $k_S$  を、直線で相関した結果は次式で表すことができた。

$$k_S = 3.88 \times 10^6 \exp(-162000/R_g T) \quad [\text{m/s}] \quad (3.27)$$

みかけの活性化エネルギーは、162 kJ/mol である。この速度式を Fig. 3.9 に点線で示している。

近似モデル解析で得られた総括表面反応速度定数  $k_S$  を、Navier-Stokes モデルによる解析で得られた結果と共に、Fig. 3.9 に示す。また、比較のために、反応律速を仮定した場合に得られる  $k_S$  (境膜モデルの  $K$ ) も併せて示す。単純層流モデルは、軸方向の温度勾配と速度勾配を無視し、浮力の影響をも無視したにもかかわらず、Navier-Stokes モデル解析の結果と比較的良く一致していることがわかる。一方、境膜モデルで得られた  $k_S$  は、大きな正の誤差を示し、物質移動の影響が大きくなる高温ほど  $k_S$  の誤差は大きくなっている。これは境膜モデルの解析では物質移動の評価が不十分であることを示している。

境膜モデルの結果では、みかけの反応抵抗  $1/K$  に占める物質移動抵抗  $C_{TS}/k_y$  の割合は、1073 K で約 20%，1123 K で約 45%，1173 K で約 70% となったが、Navier-Stokes モデルで求めた  $k_S$  の値を真値と考えると、 $1/K$  の値に占める物質移動項  $C_{TS}/k_y$  の割合は、1073 K で約 10%，1123 K で約 20%，1173 K で約 40% となり、境膜モデルでは、物質移動抵抗を約 2 倍に過大評価していたことになる。

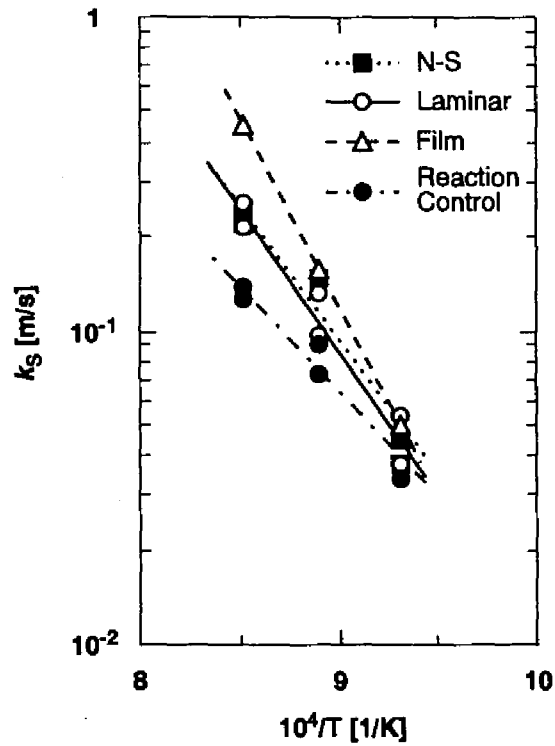


Fig. 3.9: Arrhenius plot of apparent surface reaction rate constants estimated by the Navier-Stokes model, the simplified laminar flow model and the film model.

また、これらの値からわかるように、実験結果に占める物質移動の影響は無視できない大きさである。これは、Fig. 3.9 に示した反応律速を仮定した場合の  $k_S$  の値が、物質移動の影響を考慮した場合に比べてかなり小さいことから確認できる。また、図に示されているように、高温になるほど、厳密な値からの偏寄が大きくなっており、系が反応律速状態から離れていくことが明らかである。

単純層流モデルから得られた  $k_S$  の値と温度  $T$  は、最小自乗法により次式で相関することができた。

$$k_S = 1.30 \times 10^7 \exp(-174\,000/R_g T) \quad [\text{m/s}] \quad (3.28)$$

活性化エネルギーは 174 kJ/mol となり、Navier-Stokes モデルと大差ない値が得られている。

一方、境膜モデルで求めた  $k_S$  の値は、

$$k_S = 7.83 \times 10^9 \exp(-230\,000/R_g T) \quad [\text{m/s}] \quad (3.29)$$

と相関され、また、表面反応律速を仮定した場合には

$$k_S = 7.40 \times 10^4 \exp(-129\,000/R_g T) \quad [\text{m/s}] \quad (3.30)$$

となった。境膜モデルでは、物質移動の影響を高温ほど過大に評価したために、みかけの活性化エネルギーが大きくなっており、反応律速を仮定した場合には、物質移動の影響によりみかけの活性化エネルギーが小さくなっている。

以上のように、Navier-Stokes 式による厳密なモデルから単純層流モデルへ簡略化を進めても、速度定数の推定には大きな違いが認められず、単純層流モデル程度の近似を行っても実用上問題のない値が得られることがわかった。一方、境膜モデルは、本研究の解析の範囲では、物質移動の影響を正しく評価することができず、有用な結果を得ることができなかった。しかしながら、多くのデータがあれば境膜モデルによる解析でも十分な精度を得られる可能性はある。いずれにせよ、比較的低い温度においては、境膜モデルを用いて

も、あるいは物質移動の影響を無視しても、Navier-Stokes モデルに近い値が得られている。これは、本実験が、物質移動の影響を比較的排した状態で行われたことを示しており、熱 CVD の表面反応速度測定において、二重管型ロッドリアクターによる実験は有効であったといえる。

### 3.6 結論

常圧熱 CVD 法によるシランからの多結晶シリコン析出反応の速度解析のための数学モデルについて検討した。Navier-Stokes 方程式を用いた厳密モデルと、軸方向の流速変化と温度変化を無視した単純層流モデルならびに、半径方向の温度分布と組成分布も簡略化した境膜モデルの3つの数学モデルを提出し、比較を行った。

その結果、単純層流モデルでも、厳密な Navier-Stokes モデルと同程度の精度でシミュレーションが可能であることが示された。境膜モデルでは、基板温度 1023 K の場合を除いて、妥当な速度定数を求めることができなかった。

また、本研究で行った CVD 実験においては、物質移動がみかけの反応速度に与える影響が、1023~1123 K の条件に対して 10~40% 程度であることがわかった。これは、本研究で設計した二重管型ロッドリアクターを用いて、CVD 反応の実験を行うことにより、物質移動の影響をこの程度まで除去できることを意味しているが、同時に、高温域での CVD 反応の速度解析には、完全な反応律速条件を実験的に達成することは困難であり、厳密な速度解析のためには、物質移動を考慮した数値シミュレーションの併用が不可欠であることを示している。

単純な装置形状の採用は、実験を反応律速に近づけるのに有効なばかりでなく、Navier-Stokes モデルのような厳密なシミュレーションの適用を容易にする。また、この反応器を用いれば、ある程度の近似を施したモデルを用いても解析が可能であることが示された。

## 3.7 記号説明

$C_A$	molar concentration of silane	[mol/m <sup>3</sup> ]
$\hat{C}_p$	specific heat capacity of gas mixture	[J/(kg·K)]
$C_T$	mole density of gas mixture	[mol/m <sup>3</sup> ]
$D_A$	diffusivity of silane	[m <sup>2</sup> /s]
$F_A$	mole flow rate of silane	[mol/s]
$g$	gravitational acceleration	[m/s <sup>2</sup> ]
$K$	rate parameter defined in Eq. (3.24)	[m/s]
$k_S$	overall surface reaction rate constant	[m/s]
$k_y$	mass transfer coefficient of silane	[mol/(m <sup>2</sup> ·s)]
$L$	length of a substrate rod	[m]
$M_A$	molecular weight of silane	[kg/mol]
$M_{Si}$	atomic weight of silicon	[kg/mol]
$P$	total pressure of gas mixture	[Pa]
$P_L$	$P$ at the exit of the reactor	[Pa]
$Q$	volumetric flow rate of gas mixture	[m <sup>3</sup> /s]
$R_g$	gas constant, 8.314 J/(mol·K)	
$R_S$	radius of a substrate rod	[m], [mm]
$R_W$	inner radius of the reactor tube	[m], [mm]
$Re$	Reynolds number = $\rho u D / \mu$	[-]
$r$	radial coordinate	[m], [mm]
$r_G$	growth rate of silicon	[m/s], [ $\mu$ m/min]
$r_S$	surface reaction rate	[mol/(m <sup>2</sup> ·s)]
$T$	absolute temperature	[K]
$T_W$	temperature of cooling water	[K]
$v_z$	gas velocity	[m/s]
$x_A$	conversion of silane	[-]
$y_A$	mole fraction of silane	[-]
$z$	axial coordinate	[m], [cm]

*Greek letters*

$\rho$	density of gas mixture	[kg/m <sup>3</sup> ]
$\rho_{Si}$	density of polycrystalline silicon	[kg/m <sup>3</sup> ]

$\lambda$	thermal conductivity of gas mixture	[W/(m·K)]
$\mu$	viscosity of gas mixture	[Pa·s]
$\omega_A$	mass fraction of silane	[-]

*Subscripts*

0	inlet of the reactor
S	surface of the substrate
Si	polycrystalline silicon

### 3.8 引用文献

- 1) W. A. P. Claassen, J. Bloem, W. G. J. N. Valkenburg and C. H. J. van den Brekel: *J. Cryst. Growth*, **57**, 259 (1982).
- 2) M. J.-P. Duchemin, M. M. Bonnet and M. F. Koelsch: *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 637 (1978).
- 3) F. C. Eversteyn: *Philips Res. Rept.*, **29**, 45 (1974).
- 4) J. H. Purnell and R. Walsh: *Proc. Roy. Soc. London Ser. A*, 543 (1966).
- 5) R. T. White, R. L. Espino-Rios, D. S. Rogers, M. A. Ring and H. E. O'Neal: *Int. J. Chem. Kinet.*, **17**, 1029 (1985).
- 6) S. K. Iya, R. N. Flagella and F. S. DiPaolo: *J. Electrochem. Soc.*, **129**, 1531 (1982).
- 7) Y. Kojima, K. Iwata and T. Furusawa: Preprints of the 51st annual meeting of the Society of Chemical Engineers, Japan, Osaka, 1986, p. 24 (1986) [in Japanese].
- 8) T. Furusawa, T. Kojima and H. Hiroha: *Chem. Eng. Sci.*, **43**, 2037 (1988)
- 9) K. Hashimoto, K. Miura, T. Masuda, M. Kawase and H. Sawai: Preprint of the 21st autumn meeting of the Society of Chemical Engineers, Japan, Fukuoka, 1988, p. 764 (1988) [in Japanese].
- 10) K. Hashimoto, K. Miura, T. Masuda, M. Toma, H. Sawai and M. Kawase: *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 1000 (1990).
- 11) B. A. Scott, R. D. Estes and J. M. Jasinski: *J. Chem. Phys.*, **89**, 2544 (1988).
- 12) W. A. Bryant: *Thin Solid Films*, **60**, 19 (1979).
- 13) L. C. Thomas: *"Heat Transfer"*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1992, pp. 465-470.
- 14) W. M. Kays and S. H. Clark: TR No. 17, Mechanical Engineering Department, Stanford University (1953).
- 15) R. E. Lundberg, W. C. Reynolds and W. M. Kays: NASA TN-1972, Washington, D. C. (1963).

## 第II編

# プラズマ CVD 法による アモルファスシリコンの製造



## 第4章

# プラズマ CVD 法によるアモルファスシリコンの作製

### 4.1 緒言

水素化アモルファスシリコン (a-Si:H) は、低コスト太陽電池や液晶ディスプレイ駆動用薄膜トランジスタ (TFT)、CCD カメラ用イメージセンサーの素材として、工業的に広く使用されている。a-Si:H 薄膜は、通常、シランのグロー放電を用いて製造される。このプロセスはプラズマ CVD 法と呼ばれ、電子産業分野では広く用いられているが、プロセス内の現象が複雑なこともあり、その操作条件は経験的に設定されてきた。良質の a-Si:H 薄膜は、一般に、

- 純シラン原料
- 低圧
- 小供給電力
- 大流量
- 高基板温度
- 穏やかなイオン衝撃

という条件下で得られるといわれている。

製品薄膜特性は、結晶構造・化学結合形態・水素含有量・不純物含有量といった物理的・化学的構造によって決定される。膜の構造は、製造過程において、膜成長表面に流入する化学種のフラックスとその組成ならびに表面プロセス・固相内プロセスを支配する基板温度によって決定されるはずである。

最近、Hishikawa *et al.* は a-Si:H 薄膜の特性は、基板温度と成膜速度という 2 つのパラメータによって、ほぼ一意的に決定されることを報告している。<sup>1)</sup> これは、通常デバイスオリティーの良質膜が得られるとされている条件の範囲内では、成膜前駆体組成があまり変化せずほぼ一定しており、基板温度に大きく影響される成長表面あるいは固相中での原子の再配列過程と成膜過程の競合によって膜質が決定されているためであると考えられる。このことは、逆に、通常の成膜手法を用いる限り、a-Si:H 薄膜の質を大きく変化させることはできないことを意味している。そのため、a-Si:H の膜質をさらに改善するには、成膜前駆体組成を変化させたり、<sup>2,3)</sup> 表面プロセスを変化させたりする<sup>4)</sup> 新しい成膜手法を開発する必要がある。

本研究では、成膜前駆体の組成を変化させるために、次の 2 つの方法を用いた。

1. プラズマと基板の分離
2. 原料の水素希釈

基板をプラズマの外に置くことにより、シランのプラズマ分解によって生じたラジカル種が基板表面に到達するのに要する時間が長くなり、プラズマ-基板間での 2 次的化学反応の効果を促進することができる。反応活性の高いラジカルは良質膜を得る上で望ましくない前駆体であり、反応活性の低いラジカルの方が良質の成膜前駆体であるといわれている。このため、2 次的反応を促進することによって、活性な悪質ラジカルを減少させ、成膜前駆体組成を改善し、製品膜質を向上させることが期待できる。Matsuda and Tanaka は、3 電極型反応器を用いた実験により、プラズマ-基板間距離を変化させる

ことによって、成膜前駆体の組成を変化させうることを報告している。<sup>5)</sup> また、Yokota *et al.* は、プラズマ-基板間距離によって、得られる膜の光導電率と暗導電率が、特徴的な変化を示すことを報告している。<sup>6)</sup>

原料の水素希釈については、水素の添加によって、得られるシリコンの網目構造が緻密化されることが報告されている。<sup>7)</sup> これにともない、膜の電気的特性も改善される。水素希釈によって膜質が改善される理由は明らかにされていないが、水素はシランからのシリコン成長の反応系に含まれる成分であり、当然、水素希釈によって促進される素反応と抑制される素反応が存在する。この結果、基板近傍の成膜前駆体組成が変化しているはずである。なお、水素ラジカルを a-Si:H 膜に照射することによって、膜中水素量が減少するという直接的実験結果も報告されており、<sup>8)</sup> 水素希釈の効果には、水素ラジカルと成長表面の直接反応の影響も含まれていると思われる。

a-Si:H 膜を高速に製造するためには、大電力プラズマが必要となる。このような場合には、反応器中のラジカル濃度が従来の条件に比べて増大するため、気相における重合反応の重要性が増すと考えられる。<sup>9)</sup> モノマーラジカル ( $\text{SiH}_2$  や  $\text{SiH}_3$  などシリコン原子 1 個のみを含むラジカル種) からの成膜については、従来多くの研究がなされており、 $\text{SiH}_3$  が最も望ましい成膜前駆体であるということがわかっている。<sup>10,13)</sup> しかしながら、大電力条件における重合ラジカルからの成膜については、研究例が少なく、どの重合ラジカルがどの程度成膜に寄与しているか、また、その種類によって得られる膜質がどのように変化するかといったことは、未だ明らかにされていない。

本章では、プラズマ-基板間距離と原料組成が製品 a-Si:H 膜の構造変化や電氣的・光学的特性に与える影響を実験的に検討するとともに、その関係を成膜前駆体組成の観点から定性的に説明する。数値シミュレーションを用いた成膜前駆体組成の推算と製品品質の予測については、第 5 章で述べることにする。

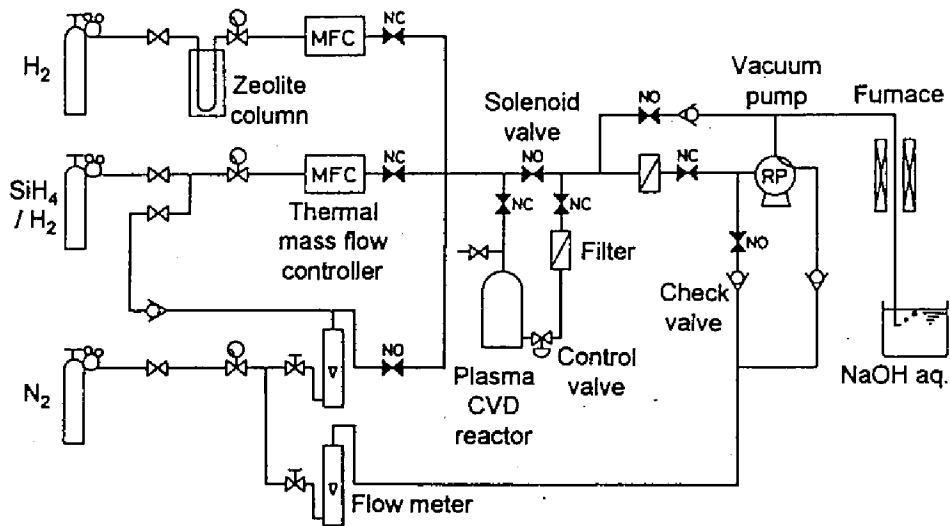


Fig. 4.1: Outline of the experimental plasma CVD apparatus.

## 4.2 実験

### 4.2.1 実験装置と成膜方法

Fig. 4.1 に示す装置を用いて、a-Si:H の成膜実験を行った。反応器は Fig. 4.2 に示した石英製円筒容器で、銅製 2 cm 幅の 2 つの電極がその外側に取り付けられている。電極間隔は 2 cm である。電極間の放電容積は、約  $970 \text{ cm}^3$  である。電極は反応管壁に沿って上下に移動させることができ、これにより、プラズマ-基板間距離を変化させる。プラズマが電極間からもれるのを防ぐため、基板ヒーターとステンレス製反応器基部は、ガラスで覆ってある。

原料には、水素で希釈したシランガスを用いた。反応器入口におけるシランのモル分率は 5~25% である。全圧は 3 Torr (400 Pa) を標準とし、一部 1, 2 Torr でも実験を行った。全ガス流量は 10 または  $20 \text{ cm}^3/\text{min}$  (STP) で、反応器内の線速度にして 3 および  $6 \text{ mm/s}$  である。基板温度は  $150 \sim 300^\circ\text{C}$  である。供給電力は 13.56 MHz の高周波で 80 W を標準とし、 $20 \sim 100 \text{ W}$  の範囲で変化させた。a-Si:H の構造は、膜表面とバルクとで異なる

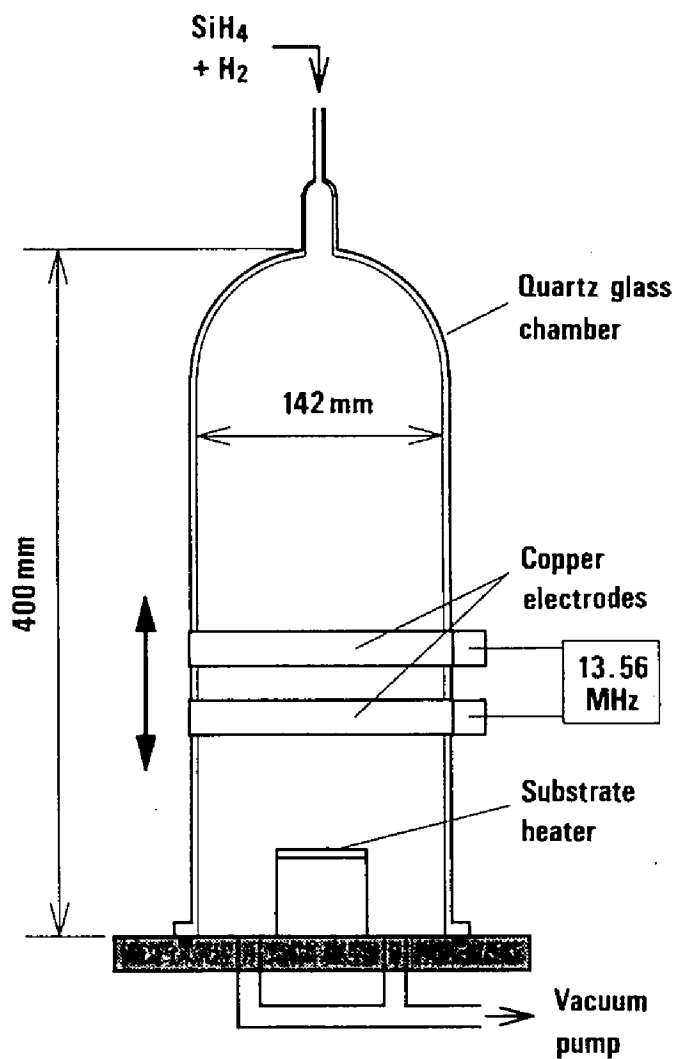


Fig. 4.2: Schematic diagram of the experimental plasma CVD reactor.

ため,<sup>11,12)</sup> 同じ条件で作製した膜でも膜厚によって、膜質が変化する。この影響を排除するため、得られる膜厚が約  $0.5 \mu\text{m}$  で一定となるように、それぞれの実験条件での成膜時間を決定した。基板には、単結晶シリコンウエハを  $1 \text{ cm}$  角程度の大きさに切断したものとガラスとを用いた。2種類の基板を同時に反応器中に置いて実験を行った。プラズマと基板間の距離は  $0$  から  $100 \text{ mm}$  の範囲で変化させた。

#### 4.2.2 得られた膜の分析

成膜実験によって得られた膜は、フーリエ変換赤外分光光度計 (Shimadzu FTIR-4300) を用いて、赤外吸光スペクトルを測定した。Si-H 伸縮振動による吸光部分の吸光度スペクトルを積分することにより、膜中の結合水素量を推算した。<sup>14)</sup> Si-H 揺れ振動による吸光度スペクトルからも同様に膜中水素量を推算できるが、両者の値はよく一致していた。Si-H 伸縮振動の吸光スペクトルについては、Si-H 結合形態の推定にも利用した。モノヒドライド型結合 ( $\equiv\text{SiH}$ ) は  $2000 \text{ cm}^{-1}$  付近で吸光を示し、<sup>15)</sup> 孤立ジヒドライド型結合 ( $=\text{SiH}_2$ ) や鎖状ジヒドライド型結合 ( $-(\text{SiH}_2)_n-$ )、クラスター状モノヒドライド型結合は  $2080 \text{ cm}^{-1}$  付近に吸光域がある。<sup>16,17)</sup> なお、本章では  $2080 \text{ cm}^{-1}$  付近に吸光を示すこれらの構造を総称してジヒドライド型結合と呼ぶことにする。これらの寄与を2つのガウス分布の和として表し、実測データと最も良い一致を示すパラメータを決定した。2つのガウス分布の面積がそれぞれの結合形態での水素量を表わしていると考え、全結合水素量に占めるモノヒドライド型の分率を計算した。

膜の微結晶性については、レーザーラマン分光光度計 (日本分光 NR-1100) と X 線回折計 (島津製作所 XD-610) を用いて分析した。膜の屈折率は近赤外の吸収スペクトルより決定した。<sup>18)</sup> 測定には、UV-VIS-NIR ダブルビーム分光光度計 (島津製作所 UV-365) を用いた。また、得られたスペクトルより、 $(\alpha h\nu)^{1/2}$  vs.  $h\nu$  プロット (Tauc Plot) を行い、バンドギャップを求めた。膜厚は近赤外透過スペクトルの干渉縞解析<sup>18)</sup> と走査型電子顕微鏡 (日立製作所

SEM-510) による断面観察とを併用して測定した。成膜速度は膜厚と成膜時間の除算により求めた。なお、予備実験により、膜厚が成膜時間に比例することを確認している。

得られた膜の表面に長さ 10 mm, ギャップ 0.5 mm のアルミニウム電極を蒸着し、微小電流/高抵抗計 (アドバンテック R8340) を用いて、導電率を測定した。光導電率の測定には、メタルハライドランプ (日本電池 YM25 改; 90 mW/cm<sup>2</sup>, AM 1.5 eq.) を用いて、1 分間光照射後の値を測定した。

## 4.3 結果と考察

### 4.3.1 プラズマと基板の分離

Fig. 4.3 に、3 種の原料シラン分率  $y_{A0}$  と 4 種の基板温度  $T_S$  の条件下で測定した成膜速度  $r_G$  の値をプラズマ-基板間距離  $d_{SP}$  に対してプロットしたものを示す。プラズマ-基板間距離が大きくなるにつれて、成膜速度は急激に減少する。これは、プラズマ中で生成したラジカルが、反応器壁に析出したり、気相中で他のラジカルや分子と反応したりすることによって、消費されるためである。また、図より、成膜速度は原料ガス組成とプラズマ-基板間距離によって決定され、基板温度によらないことがわかる。

Fig. 4.4 に、原料組成 5% シラン/水素、基板温度 250°C の場合について、プラズマ-基板間距離と得られる膜のラマン散乱スペクトルの関係を示す。結晶シリコンは 510 と 520 cm<sup>-1</sup> 付近にピークを示し、アモルファス構造は 480 cm<sup>-1</sup> 付近にブロードなピークを示す。プラズマ-基板間距離  $d_{SP} \leq 20$  mm で作製した膜では、520 cm<sup>-1</sup> 近傍に明瞭なピークが認められるのに対し、 $d_{SP} \geq 40$  mm で得られた膜では、480 cm<sup>-1</sup> 付近のブロードなピークの方が優勢となっている。Fig. 4.5 に、同じサンプルについての X 線回折の測定結果を示す。プラズマ近傍で作製した膜にのみ明瞭なピークが認められ、プラズマから離れた位置で作製した膜はピークを示さない。これらの結果より、基板がプラズマと非常に近い位置に置かれている場合にしか、微結晶構

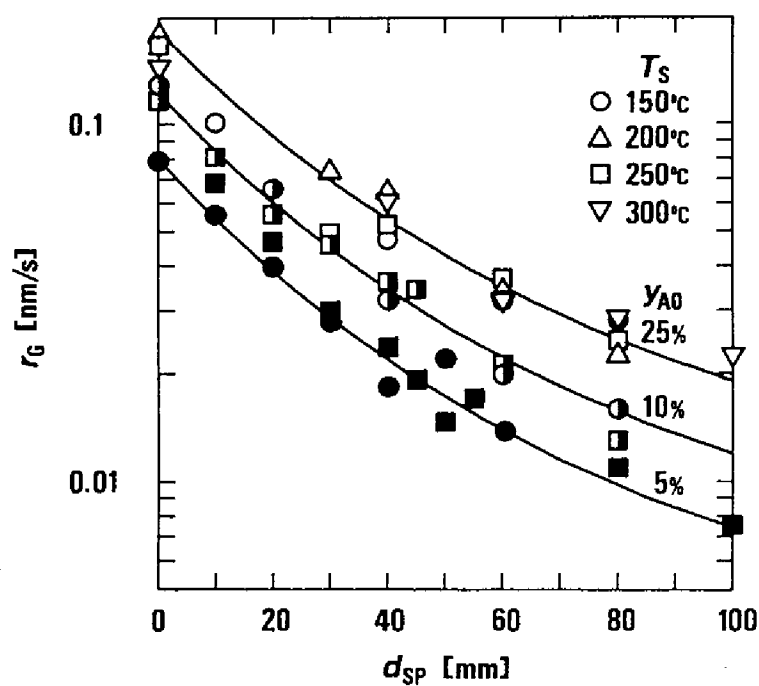


Fig. 4.3: Growth rates of the films. Compositions of the feed gas were 5%  $SiH_4/H_2$  (solid symbols), 10%  $SiH_4/H_2$  (semi-solid symbols) and 25%  $SiH_4/H_2$  (open symbols). Substrate temperatures were 150°C (circles), 200°C (triangles), 250°C (squares) and 300°C (reverse triangles). Total flow rates were all 20  $cm^3/min$ .



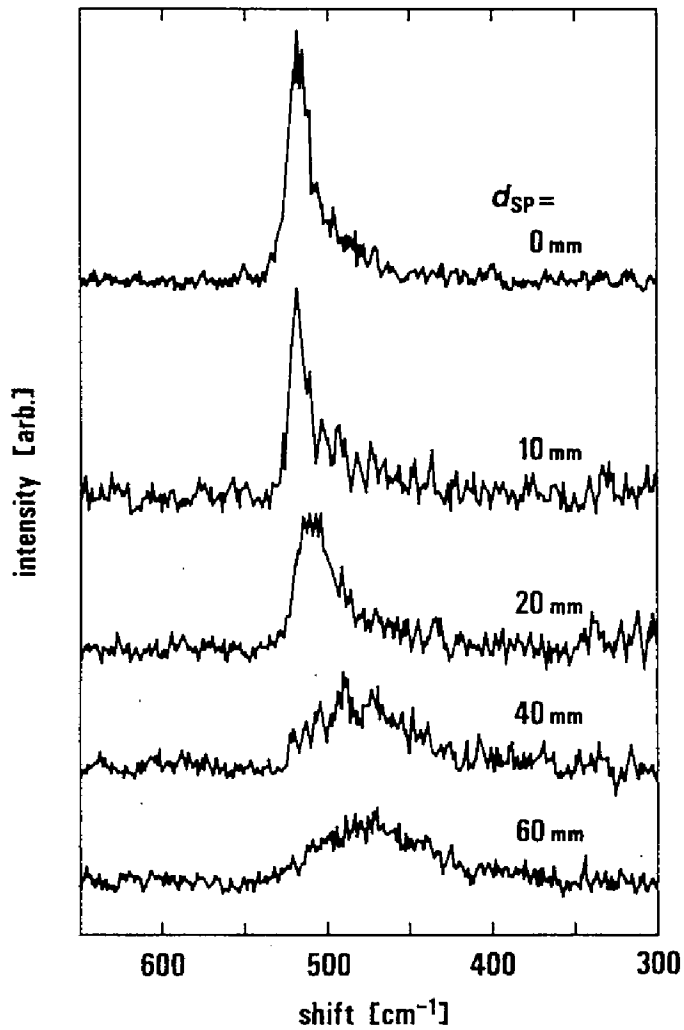


Fig. 4.4: Raman spectra of the films deposited at various plasma-substrate distances ( $20 \text{ cm}^3/\text{min}$ , 5%  $\text{SiH}_4/\text{H}_2$ ,  $250^\circ\text{C}$ ).

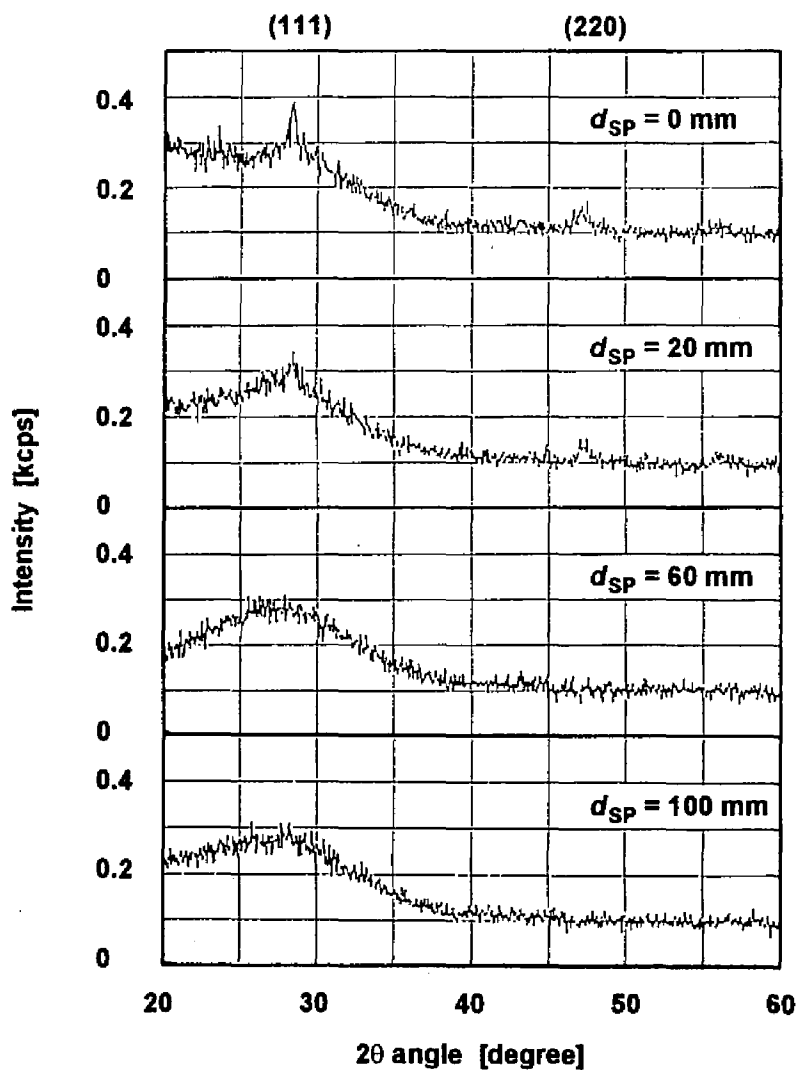


Fig. 4.5: X-ray diffraction patterns of the films deposited at the various plasma-substrate distances ( $20 \text{ cm}^3/\text{min}$ , 5%  $\text{SiH}_4/\text{H}_2$ ,  $250^\circ\text{C}$ ).

造が発達しないことがわかる。

微結晶シリコン ( $\mu\text{c-Si:H}$ ) の作製には、水素希釈シランプラズマを用いる方法<sup>19)</sup> と大電力純シランプラズマを用いる方法<sup>20)</sup> が報告されている。 $\mu\text{c-Si:H}$  の成長機構は、いくつか提案されているが、<sup>21,22)</sup> いずれの機構においても、水素ラジカルの存在が不可欠であるとされている。<sup>23)</sup> 水素ラジカルは非常に反応性が高いため、プラズマ領域外では迅速に消費され、プラズマから遠く離れた領域には存在しえない。よって、得られる膜の微結晶性は、プラズマ-基板間距離の増加とともに急激に減少する。

得られる a-Si:H の構造の変化を調べるために、Si-H 結合形態ならびに屈折率を測定した。Fig. 4.6(a) は FTIR 測定から求めた膜中の全結合水素量に占めるモノヒドライド型の結合水素量の分率  $f_{\text{SiH}}$  を、Fig. 4.6(b) は近赤外吸光スペクトルから求めた屈折率  $n$  を示している。成膜条件は、5% シラン/水素原料、基板温度 250°C (□) と 10% シラン/水素原料、基板温度 150°C (○) の2種類について示している。全結合水素量中に占めるモノヒドライドの分率は a-Si:H 膜の化学的構造の指標としてよく用いられ、良質の a-Si:H 膜ほど、モノヒドライド分率が大きいことが知られている。<sup>24)</sup> また、屈折率は、密度が高いほど大きな値を示し、膜中の微小空隙の少なさの指標となる。

Fig. 4.6(a) には、2つの実験条件についてそれぞれ、膜質上最適なプラズマ-基板間距離が存在することが明瞭に示されている。最適と考えられるプラズマ-基板間距離においては、モノヒドライド分率は 0.9 であった。プラズマ-基板間距離  $d_{\text{sp}} < 20$  mm で作製した膜については、非常に低いモノヒドライド分率を示している。これらは、微結晶相の析出が認められた膜である。微結晶シリコン  $\mu\text{c-Si:H}$  は、大量のジヒドライド構造を含有することが報告されており、<sup>25)</sup> この結果は、ラマン分光ならびに X 線回折の測定結果と合致している。

プラズマ-基板間距離を変化させると、プラズマ-基板間で起こる2次的反応の程度を変化させることができる。これにより、成長表面に到達する成膜

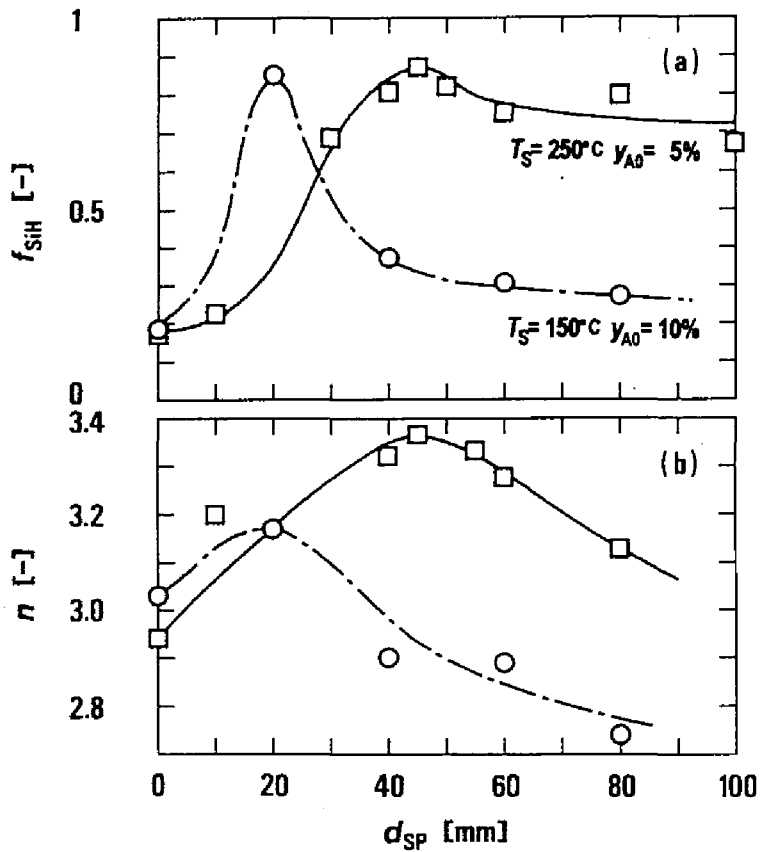


Fig. 4.6: Changes in structures of the films with the plasma-substrate separation: (a) monohydride fraction, (b) refractive index. □:  $20\text{ cm}^3/\text{min}$ ,  $5\% \text{ SiH}_4/\text{H}_2$ ,  $250^\circ\text{C}$ ; ○:  $20\text{ cm}^3/\text{min}$ ,  $10\% \text{ SiH}_4/\text{H}_2$ ,  $150^\circ\text{C}$ .

前駆体の組成が変化する。Matsuda *et al.* は、プラズマ-基板間距離を大きくすることによって、 $\text{SiH}_3$  ラジカルの割合を高めることができると報告している。<sup>5, 26)</sup>  $\text{SiH}_3$  ラジカルは、良質膜を得る上で好ましい成膜前駆体である。 $\text{SiH}_3$  ラジカル分率の増加が、Fig. 4.6(a) に示されたプラズマ-基板間距離にともなうモノハイドライド分率の増加の原因であると考えられる。

プラズマ-基板間距離が小さい領域では、プラズマ-基板間距離とともにモノハイドライド分率が大きくなるが、あるプラズマ-基板間距離で最大値を示した後、モノハイドライド分率は距離とともに減少する。これは、膜質上好ましくない前駆体の寄与が増加したためであると考えられる。プラズマ-基板間距離の増加とともに寄与を増す前駆体としては、高次種が考えられ、実験結果は、高次種あるいはその一部が製品膜質を低下させる前駆体であることを示している。

Fig. 4.6(b) には、プラズマ-基板間距離による屈折率の変化を示しているが、屈折率も Fig. 4.6(a) に示したモノハイドライド分率と同様の挙動を示す。すなわち、モノハイドライド分率が最大となる位置  $d_{\text{SP}} = 45 \text{ mm}$  (5%, 250°C),  $d_{\text{SP}} = 20 \text{ mm}$  (10%, 150°C) において、屈折率も最大値を示す。Knights *et al.* も同じ相関関係を報告している。<sup>27)</sup> 化学的な構造 (Si-H 結合形態) と物理的な構造 (Si ネットワーク密度) の間に相関があることは興味深い。Mahan *et al.* は、 $2080 \text{ cm}^{-1}$  付近に大きな赤外吸光を示す膜が大量の空隙 (microvoid) を含むことを報告しており、<sup>28)</sup> 鎖状ジハイドライド  $(\text{SiH}_2)_n$  やクラスター状モノハイドライド  $(\text{SiH})_n$  のように、水素がクラスター状に集まっている構造が膜の屈折率 (密度) を低下させているものと考えられる。

Fig. 4.7 に、原料シラン分率 5% (水素希釈)、基板温度 250°C (□) と原料シラン分率 10% (水素希釈)、基板温度 150°C (○) で作製した膜の光導電率  $\sigma_p$  と暗導電率  $\sigma_d$  を示す。プラズマ中で作製した膜は非常に高い暗導電率と低い光感度 (光導電率と暗導電率の差) を示している。暗導電率はプラズマ-基板間距離の増加に伴い急激に減少する。また、ばらつきは大きいですが、プラズマ-基板間距離が約 20 mm よりも大きい領域では、暗導電率はプラズマ-

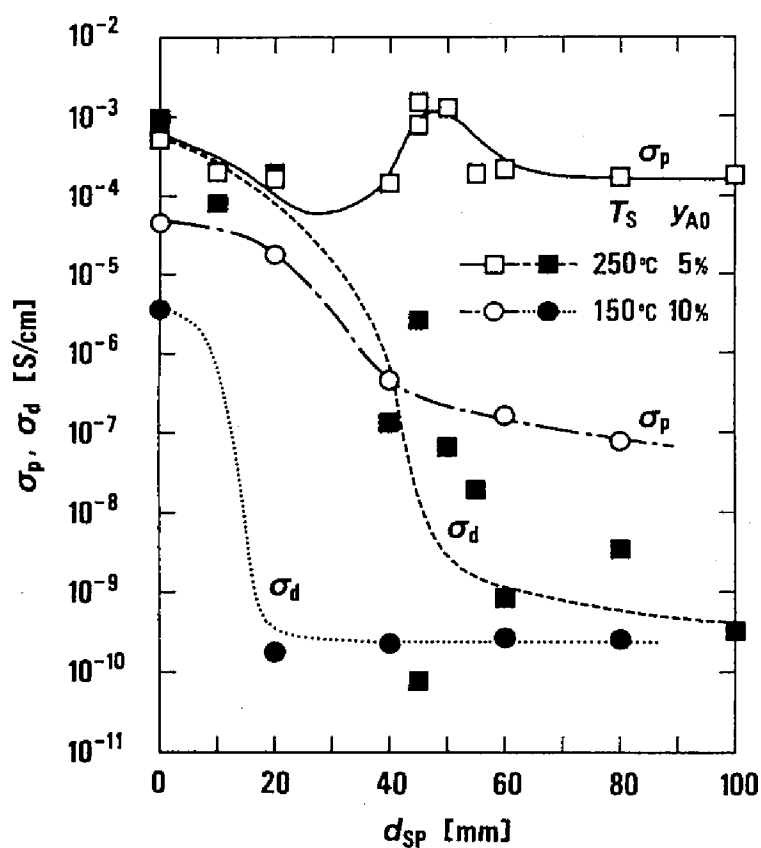


Fig. 4.7: Changes in photoconductivity ( $\square, \circ$ ) and dark conductivity ( $\blacksquare, \bullet$ ) of the films with the plasma-substrate separation ( $\square, \blacksquare$ :  $20 \text{ cm}^3/\text{min}$ , 5% SiH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>, 250°C;  $\circ, \bullet$ :  $20 \text{ cm}^3/\text{min}$ , 10% SiH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>, 150°C).

基板間距離によってほとんど変化せず、ほぼ一定の値を示している。これは、Fig. 4.4 に示した膜中に含まれる微結晶相の割合の変化によって説明することができる。アモルファスのシリコンは、結晶質のシリコンに比べて暗導電率がかなり低いため、プラズマ-基板間距離の増加に伴う微結晶相の容積分率の急激な減少によって、図の結果が得られたものと考えられる。

基板温度 250°C で得られた膜の光導電率は、複雑な変化を示している。Fig. 4.7 においてプラズマ-基板間距離の小さい領域から光導電率の変化を順に見ていくと、まず、微結晶相の減少により光導電率は減少する。ついで、プラズマ-基板間距離とともに光導電率が増加し、最大値を示した後、再び減少する。 $\mu\text{-Si:H}$  成長領域を除けば、光導電率の変化は、Figs. 4.6(a), (b) に示したモノヒドライド分率と屈折率の変化によく似た挙動を示しており、極大値が得られるプラズマ-基板間距離も一致している。基板温度 150°C で作製した膜の場合には光導電率はプラズマ-基板間距離とともに単調に減少しているが、光感度でみると上述の 250°C の場合の変化と同様に、あるプラズマ-基板間距離で最大値をもっていることがわかる。これらの挙動は、Figs. 4.6(a), (b) に示した膜構造の挙動とよく一致しており、 $\text{a-Si:H}$  の膜質の変化を調べるには、モノヒドライド分率などの膜構造の指標を検討すればよいことが確認できる。

次に、上述した膜特性のプラズマ-基板間距離依存性を、プラズマ-基板間での反応によって起こる成膜前駆体組成の変化を考察することによって説明する。プラズマ CVD 法による  $\text{a-Si:H}$  成膜においては、ラジカル種は次の 3 つのグループに分類することができる。

1. 低付着率の好ましい成膜前駆体
2. 高付着率で好ましくない成膜前駆体
3. 重合した高次の成膜前駆体

これらの成膜前駆体の成長表面における挙動を模式的に Fig. 4.8 に示す。

$\text{SiH}_3$  のような付着率の低い成膜前駆体は、成長表面に到達した後、成長

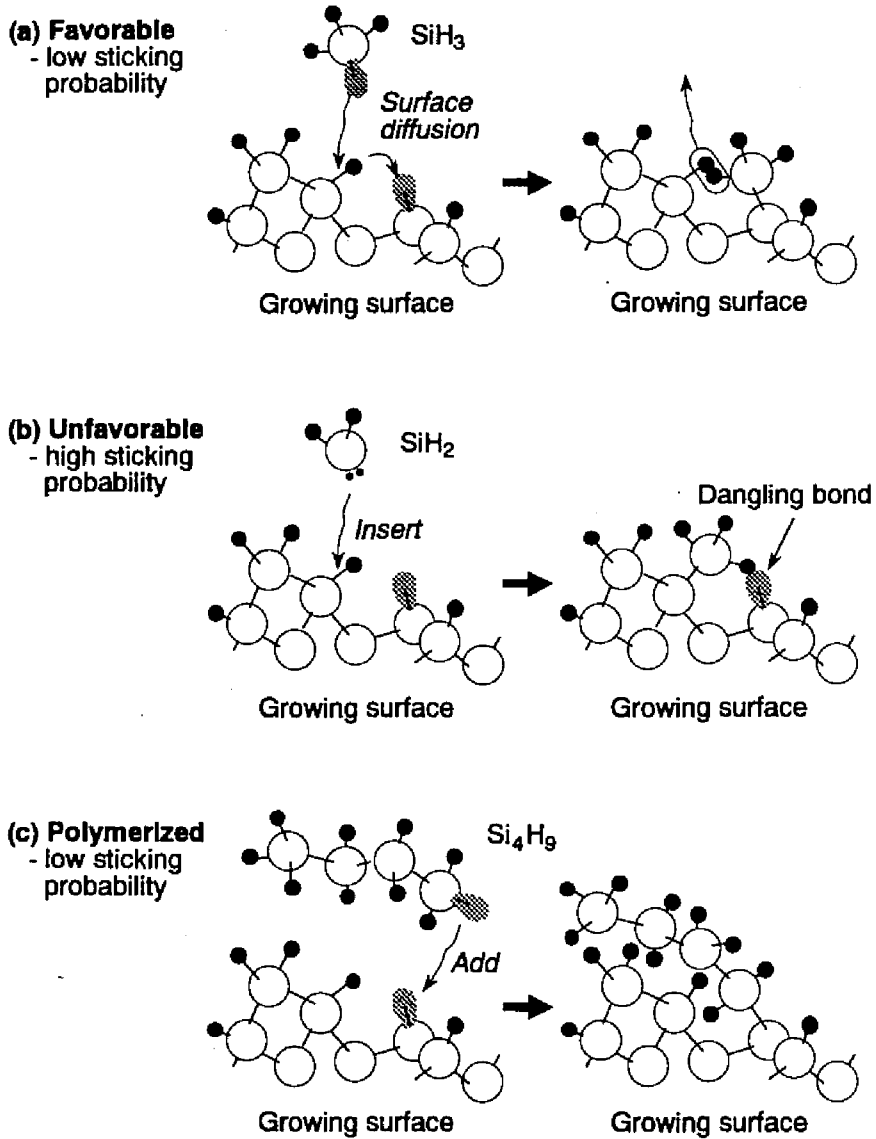


Fig. 4.8: Deposition behaviors of typical film precursors.



表面上を拡散した後、膜構造に取り込まれる。<sup>29)</sup> Matsuda *et al.* は  $\text{SiH}_3$  の付着率は通常約 0.1, 高温でも 0.3 以下であり, 十分低いことを報告している。<sup>5)</sup> また, Suzuki *et al.* は成長表面における  $\text{SiH}_3$  の寿命を測定し, それが秒のオーダーであり, 極めて長いことを報告している。<sup>30)</sup> Tsai *et al.* は緻密な構造をもった良質の a-Si:H 膜は, このような低い付着率をもつ前駆体から形成されることを報告している。<sup>10)</sup> また, 通常, デバイスクオリティーの良質膜が得られるとされている条件においては, プラズマ CVD 反応器中には,  $\text{SiH}_n$  ( $n = 0 \sim 3$ ) ラジカルの中で,  $\text{SiH}_3$  が最も大量に存在することも確認されている。<sup>13)</sup>

一方,  $\text{SiH}_2$  や  $\text{Si}_2\text{H}_4$  のように, 付着率がほぼ 1 の成膜前駆体は成長表面に到達すると直ちに表面の Si-H 結合に挿入反応を起こす。このため, これらのラジカルは緻密なシリコンネットワークを構成できず, 粗な構造の膜を生じることになる。<sup>5, 10)</sup>

ダイマー以上のラジカルについては, Robertson and Gallagher によれば, シラン分子や高次シラン分子から水素原子 1 つが取れた構造のラジカル ( $\text{Si}_2\text{H}_5$  等) は,  $\text{SiH}_3$  と似た挙動を示し, 反対に  $\text{Si}_2\text{H}_4$  のようなラジカルは,  $\text{SiH}_2$  と同様の挙動を示すとされている。<sup>31)</sup> Guizot *et al.* は, プラズマ CVD 法による a-Si:H の製造において, 好ましくない成膜前駆体となっているのは,  $\text{SiH}_2$  よりも, むしろ  $\text{Si}_2\text{H}_4$  ではないかと提案している。<sup>32)</sup> シリコンを 3 つ以上含むような高次のラジカルについては, その挙動はよく知られていないが, 気相重合の結果得られる粉体生成物には, 大量の鎖状ジハイドライドが含まれているとの報告<sup>33)</sup> から考えても, 重合ラジカルが成膜に寄与した場合には製品品質は低下するものと考えられる。<sup>34)</sup>

プラズマ CVD 法 a-Si:H 製造プロセスにおける主要な化学種と主な反応を Fig. 4.9 に示す。プラズマ CVD 法によるシランからの a-Si:H 製造においては, まず, 電子衝撃によるシランの分解によってモノマーラジカル (シリコン原子を 1 個だけ含むラジカル) が生じる。モノマーラジカルは気相中で互いに反応し, あるいは他の分子と反応したり, 反応器壁に堆積したりしなが

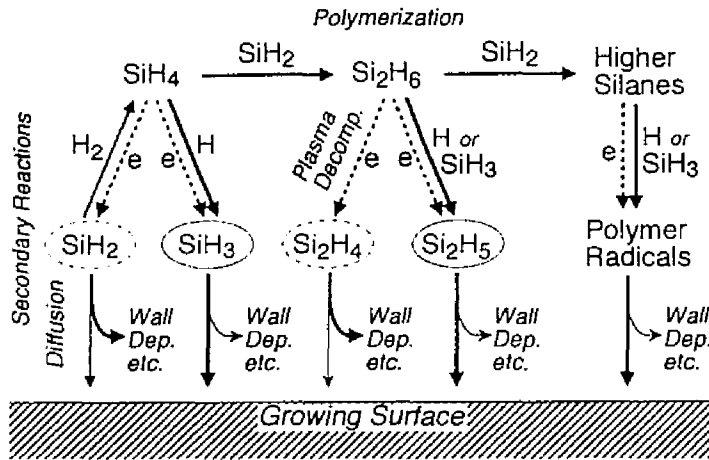


Fig. 4.9: Schematic illustration of important reactions between major species. Favorable precursors are surrounded by solid lines, whereas unfavorable ones are surrounded by broken lines. Polymer radicals include both favorable and unfavorable precursors.

ら、基板へと到達する。 $\text{SiH}_2$  や  $\text{Si}_2\text{H}_4$  のような好ましくないラジカルは、これらの2次的反応によって急速に消費される。一方、反応性の低いラジカルは高反応性ラジカルと比べて2次的反応を受けにくく基板近傍まで到達することができる。これにより、基板に近づくにつれ低付着率の成膜前駆体の割合が増すこととなり、プラズマ-基板間距離が大きくなれば膜質は向上する。

高濃度のラジカルが生成した場合には、ラジカルとシランの2次的反応によって、 $\text{Si}_3\text{H}_7$ ,  $\text{Si}_3\text{H}_8$ ,  $\text{Si}_4\text{H}_9$ ,  $\text{Si}_4\text{H}_{10}$  等、高次シランを含む重合種が生じることになる。Doyle *et al.* は大電力プラズマからの成膜の場合には、成膜速度に占める高次種の寄与が60%を超えることがあると推算している。<sup>9)</sup> プラズマ-基板間距離が大きくなれば、モノマーラジカルの寄与は減少し、高次種の寄与は相対的に大きくなる。この結果、過大なプラズマ-基板間距離で成膜を行うと、膜質は逆に低下することが予想される。

このように既往の報告を総合して考えると、基板をプラズマから分離して成膜を行う場合には、ある成膜条件において最も良い膜質を与えるプラズマ-基板間距離が存在すると考えられる。Figs. 4.6(a), (b) および Fig. 4.7 の結

果は、実際にこの現象を測定したものである。

### 4.3.2 基板温度の影響

基板温度を 150 から 300°C の範囲で変化させて、作製した膜のモノハイドライド分率と光・暗導電率を Figs. 4.10(a), (b) に示す。原料シラン分率は 25 % である。なお、プラズマ近傍で作製した膜には微結晶相の析出が認められたが、プラズマ-基板間距離 20 mm 以上ではアモルファス相のみが成長し、微結晶相の析出は認められなかった。

Figs. 4.10(a), (b) に示されているように、a-Si:H 膜の物性は基板温度に大きく依存している。基板温度を上げることにより、Si-H 結合形態は改善され、光導電率も向上する。暗導電率も増大するが、基板温度に対してそれほど敏感ではない。また、プラズマ-基板間距離が大きい場合には、 $d_{sp} = 40$  mm あたりの場合と比べて、モノハイドライド分率や光導電率を改善するのに、より高い基板温度が必要なことがわかる。

一般に、基板温度を上げることにより、a-Si:H の膜質を向上させることができるが、Tanaka and Matsuda は、これは主に成長表面に吸着した成膜前駆体の表面拡散係数を増加させるためであるとしている。<sup>29)</sup> このため、a-Si:H 成膜が低付着率のラジカルから起こっているような状況下では、得られる膜構造は基板温度に敏感に影響される。一方、1 に近い付着率をもつ  $\text{SiH}_2$  などの場合には、表面で拡散せず、直ちに表面 Si-H と反応する。この挿入反応の活性化エネルギーは、 $\text{SiH}_3$  の表面拡散の活性化エネルギーに比べて非常に小さい。<sup>32)</sup> このため、成膜が主に高付着率ラジカルによっている場合には、基板温度は成長過程に影響を与えない。ただし、基板温度は、膜からの水素脱離やシリコンネットワークの再構成の速度にも影響を与えるため、全く影響がないわけではない。

これらのことから、Figs. 4.10(a), (b) の結果は、主たる成膜前駆体が表面拡散を経て成膜を行う低付着率のラジカルであることを示している。すでに

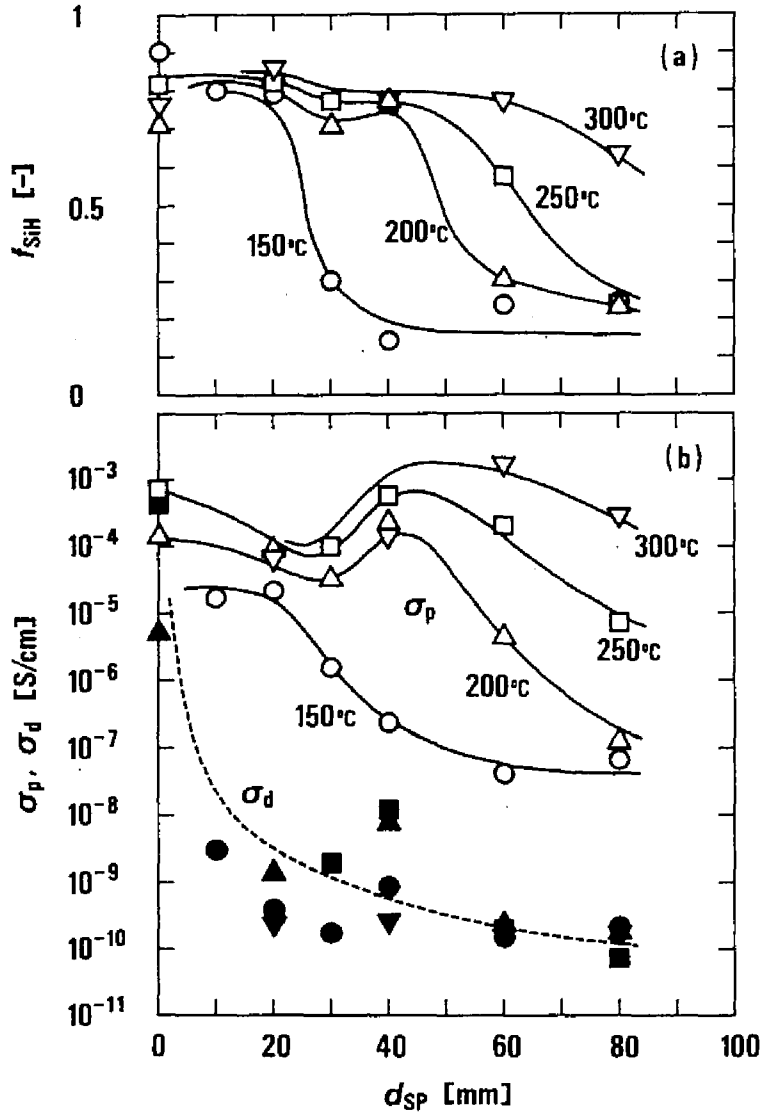


Fig. 4.10: Effects of substrate temperature on Si-H configuration, photoconductivity and dark conductivity of the films ( $20 \text{ cm}^3/\text{min}$ , 25%  $\text{SiH}_4/\text{H}_2$ ): (a) monohydride fraction, (b) photoconductivity (open symbols) and dark conductivity (closed symbols).

述べたように、 $d_{SP} \geq 40$  mm の領域では、重合ラジカルも成膜に寄与していると考えられる。質量の大きな成膜前駆体ほど、表面拡散の活性化エネルギーが大きいと考えられるため、プラズマ-基板間距離が大きくなるにつれ、膜質を改善するのに、より高い基板温度が要求されることになるものと思われる。

### 4.3.3 原料シランの水素希釈の影響

全ガス流量  $20 \text{ cm}^3/\text{min}$  (STP)、基板温度  $250^\circ\text{C}$  の条件で、原料の水素希釈の影響を検討した。Figs. 4.11(a), (b) には、原料シラン分率 5%, 10%, 25% (水素希釈) の条件で作製した a-Si:H 膜のモノハイドライド分率と光・暗導電率を、プラズマ-基板間距離に対してプロットしている。 $d_{SP} \leq 35$  mm 辺りでは、 $\mu\text{c-Si:H}$  の成長が認められたが、それ以外の a-Si:H 成長の範囲では、モノハイドライド分率と光導電率はよく似た変化を示した。暗導電率は水素希釈によって、少し上昇したが、これは、成膜速度の低下により膜中に取り込まれる不純物の量が増えたためと考えられる。

各原料組成においてモノハイドライド分率が最大値を示したサンプルについて、原料の水素希釈によるモノハイドライド分率、光学的バンドギャップ、屈折率、成膜速度の変化を Fig. 4.12 に示す。最大モノハイドライド分率は、原料シラン分率が低いほど大きくなったが、その変化は小さく、いずれのサンプルも  $f_{\text{SiH}} = 0.8 \sim 0.9$  の値を示した。膜中の結合水素量は水素希釈によって劇的に低下した。これにともない、光学的バンドギャップも  $1.8 \text{ eV}$  から  $1.7 \text{ eV}$  へと低下した。屈折率の測定結果では、水素希釈によってシリコンネットワークの緻密化が起こっていることが認められるが、その影響はわずかであり、原料シラン分率 25% から 5% へと水素希釈を進めても、屈折率は 3.33 から 3.37 まで変化しただけであった。

最適と考えられるプラズマ-基板間距離においては、成長表面にはほとんど水素ラジカル (原子状水素) は存在しない。これは水素ラジカルの反応性が非常に高く、成長表面に到達するまでに消費されてしまうからである。水素ラ

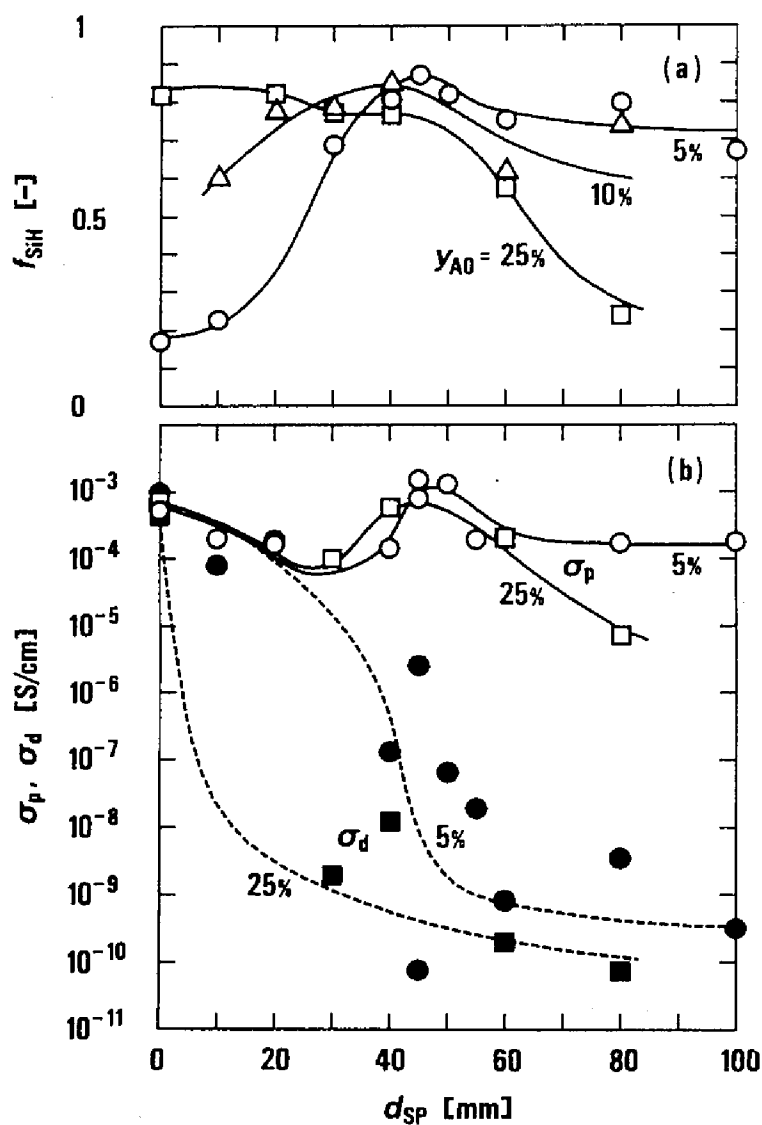


Fig. 4.11: Effects of hydrogen dilution of silane on Si-H configuration, photoconductivity and dark conductivity of the films ( $20 \text{ cm}^3/\text{min}$ ,  $250^\circ\text{C}$ ): (a) monohydride fraction, (b) photoconductivity (open symbols) and dark conductivity (closed symbols).

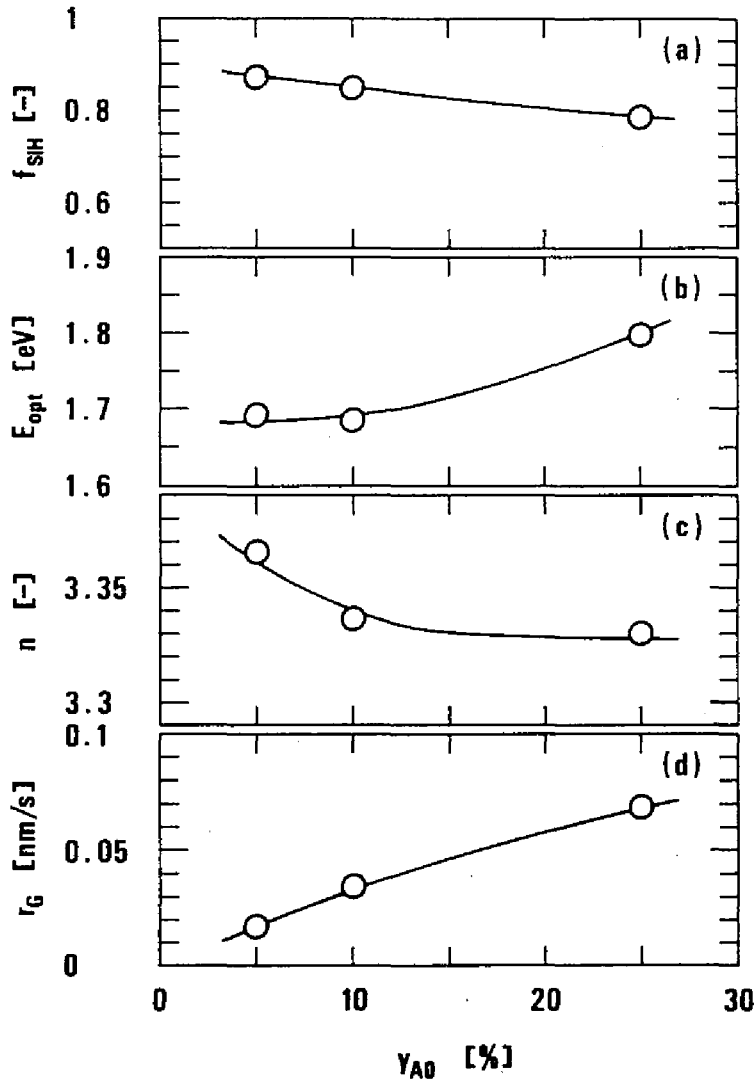
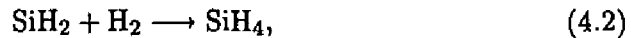
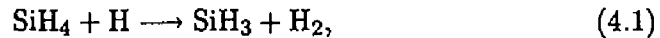


Fig. 4.12: Effects of hydrogen dilution of silane on Si-H configuration, optical band gap, refractive index, and growth rate of the films ( $20 \text{ cm}^3/\text{min}$ ,  $250^\circ\text{C}$ ): (a) monohydride fraction, (b) optical band gap, (c) refractive index, (d) growth rate.

ジカルが存在する場合には、可視領域に発光があるため、肉眼でも確認することができるが、水素による発光はプラズマの極近傍でしか認められず、基板近傍では観察されなかった。よって、水素希釈による膜質の向上は水素ラジカルと成長表面との直接の反応や相互作用によるものではなく、成膜前駆体組成の変化によるものであると考えられる。シランの水素希釈は分子状水素のみならず水素ラジカルの濃度をも増大させる。水素ラジカルは、次式のような反応を起こすことが知られている。<sup>35-37)</sup>



ここでは、モノシランやモノマーラジカルとの反応のみを記したが、高次種とも同様の反応を起こす。反応 (4.1) は好ましい成膜前駆体である  $\text{SiH}_3$  の濃度を増加させる。反応 (4.2) は好ましくない成膜前駆体である  $\text{SiH}_2$  の濃度を減少させる。また、 $\text{SiH}_2$  は気相重合の中心となるラジカルであるため、これにより気相重合が抑制される (Fig. 4.9 参照)。反応 (4.3) は、 $\text{SiH}_2$  を  $\text{SiH}_3$  に変換する反応であるが、その寄与は他の 2 つに比べてかなり小さい (第 5 章参照)。原料シランを水素で希釈すると、これらの反応によって、成膜前駆体組成が改善され、その結果、モノハイドライド分率や光導電率が向上すると考えることができる。

一方、膜の水素含有量は、水素ラジカルと成長表面との直接的相互作用によって大きく影響されると考えられる。Fig. 4.13 は、原料シラン分率 5%、10%、25% の条件で得られた膜中の結合水素量を示している。原料ガスを水素で希釈することにより、膜中の結合水素量が減少していることがわかる。この効果は、プラズマ近傍で成膜を行った場合ほど顕著である。

膜中の水素濃度は以下の 3 つのフラックスのバランスで決定される。

1. 成膜前駆体に含まれる水素原子のフラックス  $F_{\text{dep}}$



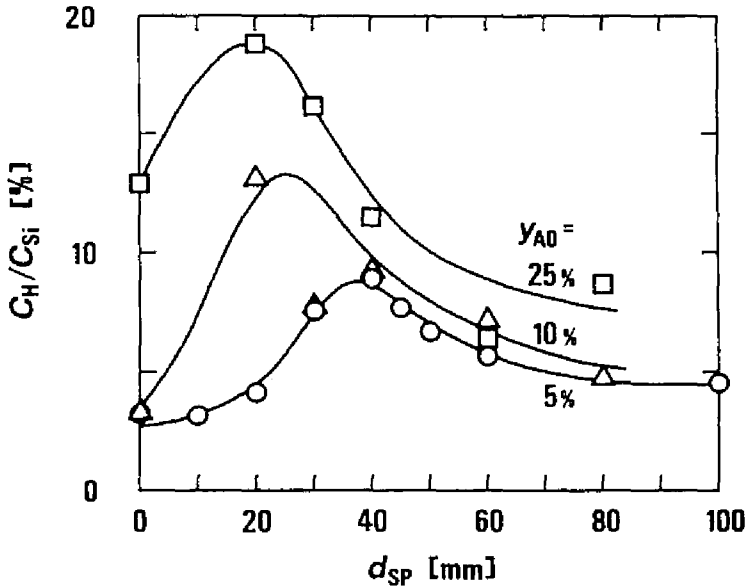


Fig. 4.13: Content of bonded hydrogen in the films ( $20 \text{ cm}^3/\text{min}$ ,  $250^\circ\text{C}$ ).

2. 表面からの熱的水素脱離のフラックス  $F_{th}$
3. 水素ラジカルによる表面からの水素引き抜きのフラックス  $F_{abst}$

これらの記号を用いると、膜中水素濃度  $C_H$  は次式で表すことができる。

$$C_H = (F_{dep} - F_{th} - F_{abst})/r_G \quad (4.4)$$

プラズマ-基板間距離の変化にともなう膜中水素量の変化は、この式を用いて以下のように説明することができる。

基板近傍の水素ラジカル濃度が高ければ、水素ラジカルによって成長表面から水素が引き抜かれる速度  $F_{abst}$  も大きくなる。水素ラジカルは極めて反応性が高いために、発生場所であるプラズマ中では高濃度に存在するが、プラズマから離れるにつれ、その濃度は急激に減少する。このため、プラズマ近傍で成膜を行った場合には、低い膜中水素濃度が得られる。

Fig. 4.13 に示すように、プラズマ-基板間距離が大きくなると膜中水素濃度は一旦増加するが、最大値を示した後、再び減少する。このプラズマ-基板

間距離が大きい領域での膜中水素濃度の減少は、成膜速度の減少に起因している。プラズマ-基板間距離が大きい領域では、水素ラジカルによる表面水素の引き抜き速度の項  $F_{\text{abst}}$  は無視できる。成膜にともなう成長表面への水素原子の流入速度  $F_{\text{dep}}$  は、ほぼ成膜速度  $r_G$  に比例しており、プラズマ-基板間距離が大きくなると  $r_G$  とともに減少する。一方、水素の熱的脱離速度  $F_{\text{th}}$  は成膜速度によらない。このため、プラズマ-基板間距離が大きくなると、熱的脱離の項が優勢となり、結果的に膜中水素濃度は減少する。

同様に原料の水素希釈による水素量の変化も Eq. (4.4) を用いて説明できる。原料中の水素濃度を増すと、基板近傍の水素ラジカル濃度ならびに水素ラジカルによる表面水素の引き抜き速度  $F_{\text{abst}}$  が増大する。また、シラン濃度の減少により、成膜速度が低下する。これらの結果、原料の水素希釈によって、膜中水素量が減少することになる。

光学的バンドギャップは膜中水素量と密接な関係があり、膜中水素量が増すと、バンドギャップは大きくなる。<sup>38)</sup> 本研究でも、同様の結果が得られた。原料シラン分率 25% で最も良い特性の得られた膜の場合、膜中水素量は 19% で、光学的バンドギャップは 1.8 eV であった。原料シラン分率を 5% まで下げると、膜中水素量は 9% まで減少し、バンドギャップは 1.7 eV となった。水素希釈によるバンドギャップの減少は、Fig. 4.12(b) に示している。

このように、水素希釈によっても、a-Si:H 膜の特性を改善することができ、その効果は成膜前駆体組成の変化によって説明することができる。

#### 4.4 結論

本章では、水素希釈シランの高周波プラズマを用いて、水素化アモルファスシリコン (a-Si:H) 膜を作製した。製品膜質に最も大きな影響を与えていると考えられる成膜前駆体の組成を広い範囲で変化させるために、プラズマ-基板分離と原料の水素希釈という方法を用いて、種々の条件で実験を行い、得られる膜特性の変化を測定した。また、基板温度の影響についても、成長表

面での成膜種の挙動に大きな影響を与える基板温度の影響についても実験を行った。得られた結果をまとめると以下のようなになる。

#### 1. プラズマと基板の分離

プラズマ外成膜法は、プラズマ-基板間の2次的反応を制御し、成膜前駆体組成を変化させるのに有効であった。良質の a-Si:H 膜を得るのに最適なプラズマ-基板間距離が存在することがわかった。最適なプラズマ-基板間距離で作製した a-Si:H 膜は、光導電率  $10^{-4} \sim 10^{-3}$  S/cm, 光感度  $10^4 \sim 10^7$  という良好な特性を示した。

#### 2. 基板温度

プラズマ外成膜法でも、基板温度を上げることにより、得られる a-Si:H 膜の特性は向上した。プラズマから離れた位置で成膜を行う場合には、良質の a-Si:H 膜を得るために、プラズマ近傍で成膜を行う場合に比べて、より高い基板温度が必要となることがわかった。

#### 3. 水素希釈

微結晶シリコン ( $\mu\text{c-Si:H}$ ) の生成が抑制された条件下では、水素希釈によって、a-Si:H 膜の特性が改善されることが示された。ただし、本研究で検討した希釈度の範囲では、その効果はプラズマ-基板分離の影響に比べて小さかった。

また、これらの実験結果は、成膜に寄与しているラジカル種を

1. 低付着率の好ましい成膜前駆体
2. 高付着率で好ましくない成膜前駆体
3. 重合した高次の成膜前駆体

という3種類に分類し、実験条件の違いによる、成膜前駆体組成の変化を考えることによって定性的に説明できることを示した。

## 4.5 記号説明

$C_H$	molar concentration of hydrogen atom in the film	[mol/m <sup>3</sup> ]
$C_{Si}$	molar concentration of silicon atom in the film	[mol/m <sup>3</sup> ]
$d_{SP}$	distance between the plasma and substrates	[m]
$f_{SiH}$	fraction of the monohydride to the total hydrogen in the film	[-]
$F_{dep}$	deposition flux of hydrogen atoms including those in the film precursors	[mol/(m <sup>2</sup> ·s)]
$F_{th}$	thermal desorption flux of hydrogen in unit of atoms	[mol/(m <sup>2</sup> ·s)]
$F_{abst}$	flux of hydrogen atoms abstracted in the surface reactions	[mol/(m <sup>2</sup> ·s)]
$n$	refractive index of the film	[-]
$r_G$	growth rate of the film	[m/s]
$T_S$	substrate temperature	[K]
$y_{A0}$	initial silane fraction in the source gas	[-]

*Greek letters*

$\sigma_d$	dark conductivity of the films	[S/cm]
$\sigma_p$	photoconductivity of the films	[S/cm]

*Subscripts*

0	inlet of the reactor
A	reactant silane

## 4.6 引用文献

- 1) Y. Hishikawa, S. Tsuda, K. Wakisaka and Y. Kuwano: *J. Appl. Phys.* **73**, 4227 (1993).
- 2) N. M. Johnson, J. Walker, C. M. Doland, K. Winer and R. A. Street: *Appl. Phys. Lett.* **54**, 1872 (1989).
- 3) J. C. Knight, R. A. Lujan, M. P. Rosenblum, R. A. Street, D. K. Biegelsen and J. A. Reimer: *Appl. Phys. Lett.* **38**, 331. (1981)
- 4) I. Shimizu: *J. Non-Cryst. Solids* **114**, 145. (1989)
- 5) A. Matsuda and K. Tanaka: *J. Appl. Phys.* **60**, 2351 (1986).
- 6) K. Yokota, M. Takada, Y. Ohno and S. Katayama: *J. Appl. Phys.* **72**, 1188 (1992).
- 7) C. C. Tsai, G. B. Anderson, R. Thompson and B. Wacker: *J. Non-Cryst. Solids* **114**, 151. (1989)
- 8) W. A. Nevin, H. Yamagishi, M. Yamaguchi and Y. Tawada: *Proc. 4th Int. Photovoltaic Sci. Eng. Conf., Sydney, 1989* (The Institution of Radio and Electronics Engineers Australia, Edgecliff, 1989) *Vol. 1, p. 243.*
- 9) J. R. Doyle, D. A. Doughty and A. Gallagher: *J. Appl. Phys.* **68**, 4375 (1990).
- 10) C. C. Tsai, J. C. Knights, G. Chang and B. Wacker: *J. Appl. Phys.* **59**, 2998 (1986).
- 11) M. S. Aida, S. Boudjaadar, A. Chari and L. Maudjoubi: *Thin Solid Films* **207**, 1 (1992).
- 12) Y. Hishikawa, S. Tsuge, N. Nakamura, S. Tsuda, S. Nakano and Y. Kuwano: *Appl. Phys. Lett.* **57**, 771 (1990).
- 13) N. Itabashi, N. Nishiwaki, M. Magane, S. Naito, T. Goto, A. Matsuda, C. Yamada and E. Hirota: *Jpn. J. Appl. Phys.* **29**, L505 (1990).
- 14) C. J. Fang, K. J. Gruntz, L. Ley and M. Cardona: *J. Non-Cryst. Solids* **35&36**, 255. (1990)
- 15) M. H. Brodsky, M. Cardona and J. J. Cuomo: *Phys. Rev. B* **16**, 3556 (1977).
- 16) H. Shanks, C. J. Fang, L. Ley, M. Cardona, F. J. Demond and S. Kalbitzer: *phys. status solidi b* **100**, 43 (1980).
- 17) G. Lucovsky: *J. Non-Cryst. Solids* **141**, 241 (1992).
- 18) I. Sakata and Y. Hayashi: *Jpn. J. Appl. Phys.* **20**, 675 (1981).
- 19) S. Vepřek, Z. Iqbal, H. R. Oswald, F. A. Sarott and J. J. Wagner: *J. Phys. (Paris)* **42**, C4-251 (1981).

- 20) S. Usui and M. Kikuchi: *J. Non-Cryst. Solids* **34**, 1 (1979).
- 21) C. C. Tsai, R. Thompson, C. Doland, F. A. Ponce, G. B. Anderson and B. Wacker: *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **118**, 49 (1988).
- 22) Y. Toyoshima, K. Arai and A. Matsuda: *J. Non-Cryst. Solids* **114**, 819 (1989).
- 23) A. Matsuda: *J. Non-Cryst. Solids* **59&60**, 767 (1983).
- 24) D. Jousse, E. Bustarret and F. Boulitrop: *Solid State Commun.* **55**, 435 (1985).
- 25) K. Tanaka, K. Nakagawa, A. Matsuda, M. Matsumura, H. Yamamoto and S. Yamasaki: *Proc. 12th Conf. Solid State Devices, Tokyo, 1980*, Jpn. J. Appl. Phys. **20** Suppl. 20-1, 267 (1981).
- 26) A. Matsuda, K. Yagii, M. Koyama, M. Toyama, Y. Imanishi, N. Ikuchi and K. Tanaka: *Appl. Phys. Lett.* **47**, 1061 (1985).
- 27) J. C. Knights, G. Lucovsky and R. J. Nemanich: *J. Non-Cryst. Solids* **32**, 393 (1979).
- 28) A. H. Mahan, D. L. Williamson, B. P. Nelson and R. S. Crandall: *Sol. Cells* **27**, 465 (1989).
- 29) K. Tanaka and A. Matsuda: *Mater. Sci. Rep.* **2**, 139 (1987).
- 30) A. Suzuki, G. Ganguly and A. Matsuda: *Appl. Phys. Lett.* **63**, 2806 (1993).
- 31) R. Robertson and A. Gallagher: *J. Appl. Phys.* **59**, 3402 (1984).
- 32) J.-L. Guizot, K. Nomoto and A. Matsuda: *Surf. Sci.* **244**, 22 (1991).
- 33) A. Yuuki, T. Kawahara and Y. Matsui: *Kagaku Kogaku Ronbunshu* **17**, 758 (1991) [in Japanese].
- 34) R. C. Ross and J. Jaklik, Jr.: *J. Appl. Phys.* **55**, 3785 (1984).
- 35) E. R. Austin and F. W. Lampe: *J. Phys. Chem.* **81**, 1134 (1977).
- 36) D. A. Doughty and A. Gallagher: *J. Appl. Phys.* **67**, 139 (1990).
- 37) J. M. Jasinski and J. O. Chu: *J. Chem. Phys.* **88**, 1678 (1988).
- 38) F. Zhu and J. Singh: *J. Appl. Phys.* **73**, 4709 (1993).

## 第5章

# プラズマ CVD 法の数値シミュレーション

### 5.1 緒言

水素化アモルファスシリコン (a-Si:H) は、安価な半導体膜として広く用いられている。a-Si:H は通常シランのグロー放電を利用して作製されるが、その成長機構は複雑であり、多くのパラメータが製品の膜質に影響する。シリコンの熱 CVD の場合には、成膜はおもに  $\text{SiH}_2$  ラジカルとシランそのものから起こるが、プラズマ CVD の場合には、多種類のラジカルから成膜が進む。この成膜前駆体の種類が、得られる膜質を決定する最も重要な因子である。従来、デバイスクオリティーの a-Si:H の得られる条件であるとされてきた純シラン原料、低シラン反応率、低圧力の条件では、プラズマ中に存在する主たる成膜前駆体は、 $\text{SiH}_n$  ( $n = 0 \sim 3$ ) ラジカルであり、これらの中では、 $\text{SiH}_3$  が最も好ましい成膜前駆体であることが実験的にも<sup>1,2)</sup>、数値シミュレーションでも<sup>3)</sup>明らかにされている。

第4章では、シランプラズマの外部に置いた基板上で成膜を行い、得られる a-Si:H の膜質がプラズマ-基板間距離に対して特異な変化を示すこと、な

らびに原料を水素で希釈することにより膜質を改善できることを示した。<sup>5)</sup> Matsuda and Tanaka も、3 電極型装置を用いた実験の結果、プラズマ-基板間距離を変化させることにより、成膜前駆体の組成を変化させることを報告している。<sup>4)</sup> プラズマと基板を離すと、プラズマ-基板間における反応が促進され、その結果、成膜に寄与する前駆体の組成がプラズマ中で成膜する場合とは大きく異なるものと考えられる。原料シランを水素で希釈することによって、膜質を改善できることは、多くの研究者が報告している。<sup>5-9)</sup> 本章では、プラズマ CVD 反応器内の反応の数値シミュレーションを行うことにより、成膜前駆体組成の観点から、プラズマ-基板間距離ならびに水素希釈が a-Si:H 成長に与える影響を検討する。

プラズマ CVD 反応器中のすべての成膜前駆体の濃度を実測することは、困難であり、これらを推算できる数値シミュレーションは、プラズマ CVD プロセスの解析に非常に有用である。また、現時点では十分な情報が蓄積されてはいないが、多くのラジカル種について、それから得られる膜の構造が明らかとなり、成膜前駆体組成と製品膜質との関係が定式化されれば、数値シミュレーションによって a-Si:H 膜の特性までが予測できるようになる。従来の経験的相関では、成膜条件が大きく異なる場合には、膜質の予測を行うことはできないが、定量的シミュレーションが可能となれば、未知の条件に対する成膜予測が可能となる。このように、将来的には、数値シミュレーションが装置設計の目的でも用いられることが期待され、プラズマ CVD 法のような複雑なプロセスの数値シミュレーションは、一層重要になるものと考えられる。

## 5.2 実験

本章では、主に第4章で示した実験について数値シミュレーションを行う。実験に用いた装置の概略を、Fig. 5.1 に示す。チャンパー壁に沿って電極を上下させることができ、これによりプラズマ-基板間距離を変化させるようになっている。プラズマ-基板間距離の範囲は 0~100 mm である。原料ガス



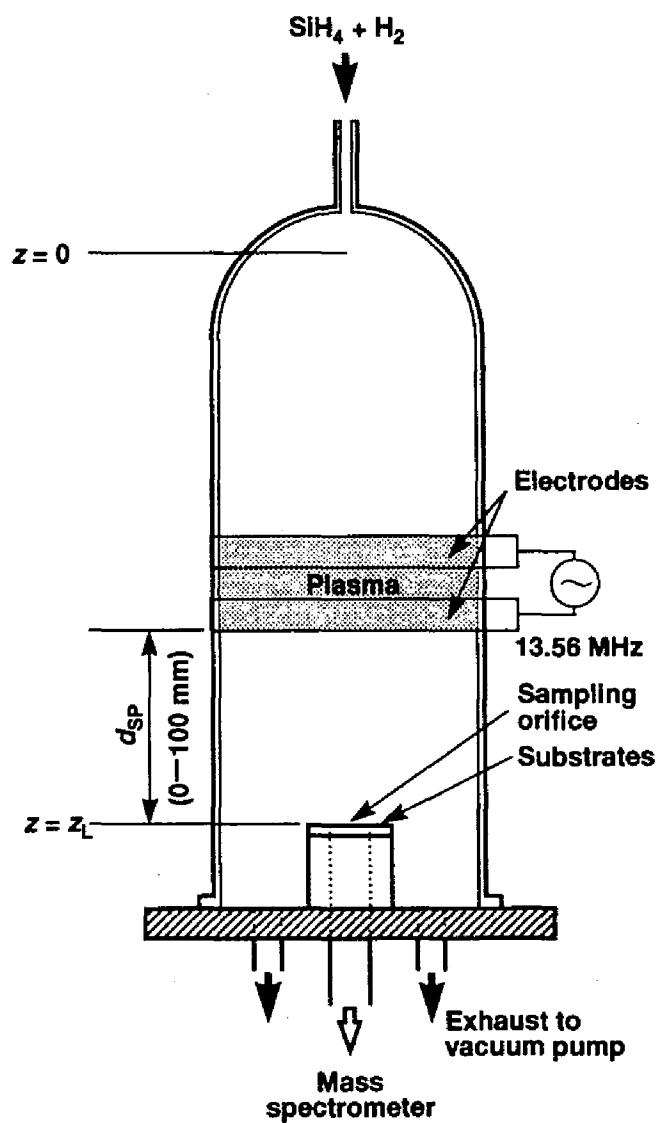


Fig. 5.1: Schematic diagram of the plasma CVD reactor.

は水素希釈のシランであり、主に、シラン分率 5~25% , 全圧 3 Torr (400 Pa), 全ガス流量 20 cm<sup>3</sup>/min, 供給電力 (13.56 MHz) 80 W で実験を行っている。

本章では、数値シミュレーションの結果と比較するために、第 4 章の実験に加えて、基板近傍のシラン濃度の測定を行った。基板台の中央に設けたオリフィス (孔径 0.1 mm) の下側に四重極式質量分析計 (ULVAC MSQ-150S) を設置し、測定に用いた。質量分析計には、中性分子、ラジカル、イオンが流入するが、イオンの量は分子、ラジカルに比べはるかに少ないため無視した。また、オリフィスと質量分析計のイオン化室の間に 3 段のステンレス鋼製プレートを挿入し、流入するラジカル種をトラップした。イオン化エネルギーは 70 eV とした。分析室の全圧は  $2 \times 10^{-5}$  Torr ( $2.7 \times 10^{-3}$  Pa) 一定とした。シランは  $m/e = 30$  と 31 に主たる質量ピークを示すため、これらの強度の和をとり、シラン濃度の指標とした。

## 5.3 数値モデル

### 5.3.1 モデル式

数値モデルでは、分子ならびにラジカル種のプラズマ分解、2 次的反応、輸送、拡散を考慮した。計算機の負荷を下げるため、反応器内の流れは軸方向拡散をとまなう 1 次元流れとして扱い、半径方向の流れは無視した。半径方向の拡散については、簡略化した物質移動速度式を採用した。反応器内の分子の温度は高々 数百 K であるため、温度分布は無視した。装置内で起こる反応は主としてラジカルの反応であり、活性化エネルギーはほとんど 0 であるため、装置内の温度分布は反応速度定数の値に影響しない。

$z$  軸を Fig. 5.1 のように定義すると、化学種  $k$  の保存式は次のように表される。

$$\frac{\partial C_k}{\partial t} = -v_z \frac{\partial C_k}{\partial z} + D_k \frac{\partial^2 C_k}{\partial z^2} + \sum_i r_{k,i} - \frac{2D_k(C_k - C_{w,k})}{R_w \lambda}, \quad (5.1)$$

ただし、 $r_{k,i}$  は、化学種  $k$  の反応  $i$  による生成速度である。Eq. (5.1) の最後の項は、半径方向の物質移動速度を表している。 $\lambda$  は、気相と器壁での濃度差をドライビングフォースとしたときの境膜厚さであり、実際の半径方向の濃度分布が放物線に近ければ、 $\lambda = 0.5R_w$  程度であると考えられる。本研究では、成膜速度の実験結果とのフィッティングにより  $\lambda$  の値を決定した (p. 154)。 $C_{w,k}$  は、化学種  $k$  の反応器壁表面位置における濃度であり、物質移動と表面反応の収支より、次式で求めることができる。

$$\sum_i r_{w,k,i} = \frac{D_k}{\lambda} (C_k - C_{w,k}). \quad (5.2)$$

ただし、 $r_{w,k,i}$  は反応器壁面における化学種  $k$  の表面反応  $i$  による消失速度であり、生成する場合には負の値をとる。

closed vessel 条件を仮定すれば、ガス入口における境界条件は、次式となる。

$$-D_k \frac{\partial C_k}{\partial z} \Big|_{z=+0} = v_z (C_{f,k} - C_k \Big|_{z=+0}), \quad (5.3)$$

ただし、 $v_z C_{f,k}$  は、フィードガス中に含まれる化学種  $k$  のモル流量である。成長表面における化学種  $k$  の物質収支は次式で表せる。

$$\left[ v_z C_k - D_k \frac{\partial C_k}{\partial z} \right]_{z=z_L-0} = \left[ v_z C_k - (1-\theta) D_k \frac{\partial C_k}{\partial z} \right]_{z=z_L+0} + \theta \sum_i r_{s,k,i}, \quad (5.4)$$

ただし、 $\theta$  は基板台面積とチャンバー断面積の比である。 $r_{s,k,i}$  は化学種  $k$  の表面反応  $i$  による消失速度であり、生成の場合には負となる。

初期条件として、供給原料と同じ組成のシランと水素のみが反応器内に存在すると考えた。

$$C_A = C_{f,A}, \quad C_{H_2} = C_{f,H_2}; \quad \text{at } t = 0, \quad (5.5)$$

ただし、 $C_f$  はフィードガス中の成分濃度を表している。

Eqs. (5.1), (5.3), (5.4) を Crank-Nicholson 法によって差分化し、数値的に解いた。反応速度項は非線形であるため、各時刻ステップにおいて収束計算

を行った。定常濃度分布が得られた時点で計算を終了した。典型的な距離方向刻み幅は 5 mm であるが、いくつかの条件については 1 mm での計算も行った。時間方向刻み幅は初期においては小さく、定常状態に近づくにつれ大きくし、最終的には 0.1~0.5 ms とした。

### 5.3.2 考慮した化学種

本研究の実験条件では、気相重合がかなり進むと考えられるため、 $\text{Si}_3\text{H}_7$ ,  $\text{Si}_3\text{H}_8$ ,  $\text{Si}_4\text{H}_9$ ,  $\text{Si}_4\text{H}_{10}$  といった高次種もシミュレーションで考慮する必要がある。Vepřek *et al.* は、5 個以上のシリコン原子を含む高次種  $\text{Si}_m\text{H}_n$  ( $m \geq 5$ ) は直鎖構造よりも環状構造の方が安定であり、環状構造の重合種は粉体生成物の前駆体であることを報告している。<sup>10)</sup> そこで、5 個以上のシリコン原子を含む重合種は区別せず、すべてを DUST というカテゴリで取り扱うこととした。これら、数値シミュレーションで考慮した化学種の一覧を Table 5.1 に示す。各化学種の拡散係数は Chapman-Enskog 式により推算した。Lenard-Jones パラメータについては、Coltrin *et al.*<sup>11)</sup> や Matsui *et al.*<sup>12)</sup> のデータを参考にした。

$\text{Si}_2\text{H}_4$  は  $\text{H}_3\text{SiSiH}$  と  $\text{H}_2\text{Si}=\text{SiH}_2$  という 2 つの異性体をもつことが知られており、それ以外にも  $n\text{-Si}_3\text{H}_7$  と  $i\text{-Si}_3\text{H}_7$ ,  $n\text{-Si}_4\text{H}_9$  と  $i\text{-Si}_4\text{H}_9$ ,  $n\text{-Si}_4\text{H}_{10}$  と  $i\text{-Si}_4\text{H}_{10}$  などの異性体が考えられるが、これらの差違については無視した。

### 5.3.3 プラズマ分解反応速度定数

シラン分子、水素分子はプラズマ中で電子衝撃により分解する。その速度は電子密度、電子温度に依存するが、本モデルでは、それらの分布については考慮せず、電極間で一様であると仮定した。すなわち、2 つの電極の間では、プラズマ分解のみかけの 1 次反応速度定数は一定で、プラズマ外ではプラズマ分解反応速度は 0 とした台形分布を用いて計算を行った。Table 5.2 に考慮したプラズマ分解反応の一覧を相対速度定数とともに示す。ただし、相

Table 5.1: Considered species and their diffusivities at 3 Torr.

Specie	Diffusivity [m <sup>2</sup> /s]	Sticking coefficient
H	$5.47 \times 10^{-2}$	1
H <sub>2</sub>	$3.70 \times 10^{-2}$	0
SiH	$1.95 \times 10^{-2}$	1
SiH <sub>2</sub>	$1.80 \times 10^{-2}$	1
SiH <sub>3</sub>	$1.68 \times 10^{-2}$	0.1
SiH <sub>4</sub>	$1.57 \times 10^{-2}$	0
Si <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	$1.27 \times 10^{-2}$	1
Si <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	$1.23 \times 10^{-2}$	0.1
Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	$1.21 \times 10^{-2}$	0
Si <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	$9.81 \times 10^{-3}$	0.1
Si <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	$9.81 \times 10^{-3}$	0
Si <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	$8.46 \times 10^{-3}$	0.1
Si <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	$8.46 \times 10^{-3}$	0
DUST	$7.23 \times 10^{-3}$	0

Table 5.2: Plasma decomposition.

reaction	relative rate constant [-]
e-1 e + SiH <sub>4</sub> → SiH <sub>3</sub> + H + e	0.70
e-2 e + SiH <sub>4</sub> → SiH <sub>2</sub> + H + H + e	0.25
e-3 e + SiH <sub>4</sub> → SiH + H <sub>2</sub> + H + e	0.05
e-4 e + Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub> → SiH <sub>4</sub> + SiH <sub>2</sub> + e	1.67
e-5 e + Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub> → Si <sub>2</sub> H <sub>5</sub> + H + e	0.71
e-6 e + Si <sub>3</sub> H <sub>8</sub> → Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub> + SiH <sub>2</sub> + e	2.22
e-7 e + Si <sub>3</sub> H <sub>8</sub> → Si <sub>2</sub> H <sub>5</sub> + SiH <sub>3</sub> + e	0.95
e-8 e + Si <sub>4</sub> H <sub>10</sub> → Si <sub>3</sub> H <sub>8</sub> + SiH <sub>2</sub> + e	2.22
e-9 e + Si <sub>4</sub> H <sub>10</sub> → Si <sub>3</sub> H <sub>7</sub> + SiH <sub>3</sub> + e	0.95
e-10 e + H <sub>2</sub> → H + H + e	0.19

対速度定数は、シランのプラズマ分解反応速度定数  $k_e$  (シランのプラズマ分解反応 (e-1)~(e-3) の速度定数の和) を 1 としたときの値である。電子衝撃によるシラン類の分解に関しては多くの報文が提出されているが、<sup>13-16)</sup> ここでは Yuuki *et al.* のシミュレーションで採用されているプラズマ分解反応速度定数の相対値を採用している。<sup>17)</sup> これは Gallagher の報告値<sup>13)</sup> とも近い値である。なお、後述するように、水素希釈シランプラズマの場合、とりわけ高反応率条件では、シランの分解は主に水素ラジカルによって起こり、プラズマ分解の影響は小さいため、シランのプラズマ分解によって生じるラジカルの組成 (フラグメンテーションパターン) はシミュレーション結果にほとんど影響しない。

#### 5.3.4 2 次的反応の速度定数

シラン類と誘導ラジカルの化学反応については精力的に研究がなされ多くのデータが蓄積されている。<sup>18,19)</sup> 中でも低次種の反応については報告が多い。Kushner<sup>20)</sup> や Tachibana *et al.*,<sup>21)</sup> Matsui *et al.*,<sup>12)</sup> Yuuki *et al.*<sup>22,17)</sup> はなどの数値シミュレーションに関する報文では、実測データの不足している素反応について速度定数の推定も行われている。しかしながら、高次種の反応機構については十分な文献データが蓄積されていない。本研究でも一部の高次種の反応については速度定数の推定値を用いているが、原則として文献に報告されている速度定数の実測値を優先している。数値シミュレーションで考慮した 2 次的反応の一覧を Table 5.3 に示す。参考文献の欄に太字で番号が示されている文献は、本研究で用いた速度定数と同じ値が実験で測定されているもの、あるいはシミュレーションで使用されているものであり、括弧内に番号を記した文献は、本研究と異なる速度定数を報告しているものである。その他の番号の文献は、本研究の速度定数と同じではないが同程度の値を報告しているものである。

反応 (r-1)~(r-6) は水素ラジカルと中性分子との反応である。Austin and Lampe は、反応 (r-1) により、水素原子とシランが迅速に反応することを報

Table 5.3: Secondary reactions.

reaction	rate constant $k$ [ $\text{m}^3/(\text{mol}\cdot\text{s})$ ]	references*
r-1 $\text{H} + \text{SiH}_4 \rightarrow \text{SiH}_3 + \text{H}_2$	$2.64 \times 10^5$	<b>17; 23, 24, 25; (16, 26)</b>
r-2 $\text{H} + \text{Si}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{Si}_2\text{H}_5 + \text{H}_2$	$1.30 \times 10^6$	<b>20, 27; 12, 25; (16, 28)</b>
r-3 $\text{H} + \text{Si}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{SiH}_4 + \text{SiH}_3$	$6.69 \times 10^5$	<b>12, 16, 20, 27; 17; (28)</b>
r-4 $\text{H} + \text{Si}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{Si}_2\text{H}_6 + \text{SiH}_3$	$1.86 \times 10^5$	<b>17; 12, 16</b>
r-5 $\text{H} + \text{Si}_4\text{H}_{10} \rightarrow \text{Si}_2\text{H}_6 + \text{Si}_2\text{H}_5$	$1.86 \times 10^5$	<b>b</b>
r-6 $\text{H} + \text{DUST} \rightarrow \text{DUST}$	$1.00 \times 10^3$	<b>a; (20)</b>
r-7 $\text{SiH}_3 + \text{Si}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{SiH}_4 + \text{Si}_2\text{H}_5$	$1.00 \times 10^6$	<b>17; 16, 20; (28)</b>
r-8 $\text{SiH}_3 + \text{Si}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{SiH}_4 + \text{Si}_3\text{H}_7$	$1.50 \times 10^6$	<b>16, 17; (28)</b>
r-9 $\text{SiH}_3 + \text{Si}_4\text{H}_{10} \rightarrow \text{SiH}_4 + \text{Si}_4\text{H}_9$	$1.50 \times 10^6$	<b>b; (28)</b>
r-10 $\text{SiH}_3 + \text{SiH}_3 \rightarrow \text{SiH}_4 + \text{SiH}_2$	$5.05 \times 10^7$	<b>17; 12, 28; (16)</b>
r-11 $\text{SiH}_3 + \text{SiH}_3 \rightarrow \text{H}_2 + \text{Si}_2\text{H}_4$	$3.50 \times 10^6$	<b>17; 12</b>
r-12 $\text{SiH}_3 + \text{Si}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{Si}_3\text{H}_8$	$3.31 \times 10^7$	<b>16, 17, 28; 20</b>
r-13 $\text{SiH}_3 + \text{Si}_3\text{H}_7 \rightarrow \text{Si}_4\text{H}_{10}$	$1.93 \times 10^7$	<b>28</b>
r-14 $\text{SiH}_3 + \text{Si}_4\text{H}_9 \rightarrow \text{DUST}$	$1.20 \times 10^7$	<b>28</b>
r-15 $\text{SiH}_3 + \text{DUST} \rightarrow \text{DUST}$	$1.00 \times 10^3$	<b>a</b>
r-16 $\text{Si}_2\text{H}_5 + \text{SiH}_4 \rightarrow \text{Si}_2\text{H}_6 + \text{SiH}_3$	$3.24 \times 10^3$	<b>17<sup>c</sup>; (16, 20)</b>
r-17 $\text{Si}_2\text{H}_5 + \text{Si}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{Si}_4\text{H}_9$	$1.20 \times 10^6$	<b>11<sup>c</sup></b>
r-18 $\text{Si}_2\text{H}_5 + \text{Si}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{Si}_2\text{H}_6 + \text{Si}_2\text{H}_4$	$8.97 \times 10^6$	<b>17; 12;</b>
r-19 $\text{Si}_2\text{H}_5 + \text{Si}_3\text{H}_7 \rightarrow \text{DUST}$	$1.20 \times 10^7$	<b>28</b>
r-20 $\text{Si}_2\text{H}_5 + \text{Si}_4\text{H}_9 \rightarrow \text{DUST}$	$1.20 \times 10^7$	<b>b</b>
r-21 $\text{Si}_2\text{H}_5 + \text{DUST} \rightarrow \text{DUST}$	$1.00 \times 10^3$	<b>a</b>
r-22 $\text{Si}_3\text{H}_7 + \text{SiH}_4 \rightarrow \text{Si}_3\text{H}_8 + \text{SiH}_3$	$8.53 \times 10^3$	<b>17<sup>c</sup>; (28<sup>c</sup>)</b>
r-23 $\text{Si}_3\text{H}_7 + \text{DUST} \rightarrow \text{DUST}$	$1.00 \times 10^3$	<b>a</b>
r-24 $\text{Si}_4\text{H}_9 + \text{SiH}_4 \rightarrow \text{Si}_4\text{H}_{10} + \text{SiH}_3$	$5.68 \times 10^3$	<b>c</b>
r-25 $\text{Si}_4\text{H}_9 + \text{DUST} \rightarrow \text{DUST}$	$1.00 \times 10^3$	<b>a</b>
r-26 $\text{SiH}_2 + \text{H} \rightarrow \text{SiH}_3$	$6.69 \times 10^5$	<b>20</b>
r-27 $\text{SiH}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{SiH}_4$	$1.93 \times 10^5$	<b>29; 16</b>
r-28 $\text{SiH}_2 + \text{SiH}_4 \rightarrow \text{Si}_2\text{H}_6$	$7.23 \times 10^7$	<b>29; 30; (12, 16, 25)</b>
r-29 $\text{SiH}_2 + \text{Si}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{Si}_3\text{H}_8$	$1.39 \times 10^8$	<b>29; 16, 17, 20, 28, 30; (12)</b>
r-30 $\text{SiH}_2 + \text{Si}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{Si}_4\text{H}_{10}$	$1.39 \times 10^8$	<b>b; 16, 17, 28; (12, 20)</b>
r-31 $\text{SiH}_2 + \text{Si}_4\text{H}_{10} \rightarrow \text{DUST}$	$1.39 \times 10^8$	<b>b</b>
r-32 $\text{SiH}_2 + \text{DUST} \rightarrow \text{DUST}$	$1.00 \times 10^3$	<b>a</b>
r-33 $\text{Si}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 \rightarrow \text{SiH}_4 + \text{SiH}_2$	$6.61 \times 10^1$	<b>17<sup>c</sup>; 12<sup>c</sup>, 22<sup>c</sup></b>
r-34 $\text{Si}_2\text{H}_4 + \text{SiH}_4 \rightarrow \text{Si}_3\text{H}_8$	$3.44 \times 10^4$	<b>17, 12</b>
r-35 $\text{Si}_2\text{H}_4 + \text{Si}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{Si}_4\text{H}_{10}$	$6.63 \times 10^4$	<b>17</b>
r-36 $\text{Si}_2\text{H}_4 + \text{Si}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{DUST}$	$6.63 \times 10^4$	<b>b</b>
r-37 $\text{Si}_2\text{H}_4 + \text{Si}_4\text{H}_{10} \rightarrow \text{DUST}$	$6.63 \times 10^4$	<b>b</b>
r-38 $\text{Si}_2\text{H}_4 + \text{DUST} \rightarrow \text{DUST}$	$1.00 \times 10^3$	<b>b</b>
r-39 $\text{SiH} + \text{SiH}_4 \rightarrow \text{Si}_2\text{H}_5$	$1.51 \times 10^6$	<b>20; 17</b>

\* The same value of the rate constant was employed in the literature represented in bold-face numbers. Similar values were employed in the other cited literature except the literature in parentheses where different values were used.

- a Rate constants of DUST growth reactions, determined by parameter fitting.
- b Assumed as the same value as the similar reactions of lower species.
- c Rate constants of reverse reactions, determined by thermodynamics.

告している。<sup>23)</sup> Mihelcic *et al.* も同程度の速度定数を報告している。<sup>24)</sup> Yuuki *et al.*<sup>17)</sup> や Matsui *et al.*<sup>12)</sup> の数値シミュレーションでも同様の値が採用されている。水素希釈プラズマの場合には、特に水素ラジカルの濃度が高いため、この反応が極めて重要である。

ジシランと水素ラジカルの反応では、(r-2) の水素分子を生じるパスと (r-3) の  $\text{SiH}_3$  ラジカルを生じるパスとがあり、Becerra *et al.* は水素分子を生じる経路の方が優勢であると仮定しており、<sup>28)</sup> 逆に Matsui *et al.* は  $\text{SiH}_3$  ラジカルを生じる経路のみを考慮している。<sup>12)</sup> Pollock *et al.* は両者を考慮しており、水素分子を生じる反応の方が  $\text{SiH}_3$  ラジカルを生じる反応に比べて 2 倍以上速いことを報告している。<sup>27)</sup> 本モデルでは、Pollock *et al.* に従った。トリシラン、テトラシランと水素原子との反応の速度定数については、明らかでないが、ここでは Yuuki *et al.*<sup>17)</sup> の値を採用した。

(r-7)~(r-15) は  $\text{SiH}_3$  の反応である。反応 (r-1) の結果、高濃度の  $\text{SiH}_3$  ラジカルが反応器中で生成する。この  $\text{SiH}_3$  ラジカルの反応では、 $\text{SiH}_3$  自身との不均化反応が最も重要である。その他の主要な反応としては、高濃度に存在するシランなどの分子種との反応が挙げられる。

(r-16)~(r-21) は  $\text{Si}_2\text{H}_5$  の反応である。 $\text{Si}_2\text{H}_5$  については、 $\text{SiH}_3$  と同様の反応が報告されている。これらの速度定数についても、Yuuki *et al.*<sup>17)</sup> の値を用いた。(r-22)~(r-25) は  $\text{Si}_3\text{H}_7$ ,  $\text{Si}_4\text{H}_9$  の反応であり、 $\text{SiH}_3$ ,  $\text{Si}_2\text{H}_5$  と同様の反応の他、DUST が生じる反応が存在する。

(r-26)~(r-32) は  $\text{SiH}_2$  の反応である。気相重合は、シランへの  $\text{SiH}_2$  の挿入反応 (r-28) によって開始される。 $\text{SiH}_2$  は高次シランや水素にも挿入反応を起こすが、これらの反応については Jasinski and Chu が実測値を報告している。<sup>29)</sup> これらの反応速度定数には全圧依存性があり、Table 5.3 に示した (r-27), (r-28), (r-29) の反応速度定数は、全圧 3 Torr (400 Pa) における値である。(r-33)~(r-38) は  $\text{Si}_2\text{H}_4$  の反応であり、 $\text{SiH}_2$  の反応と類似のものである。



シリコン原子 5 個以上を含む化学種については DUST として、包括的に扱うため、DUST の濃度自体は無意味なものとなる。そこで、(r-6) など、DUST と他の化学種との反応の速度定数については、文献に値を求めず、フィッティングパラメータとして共通の値を決定した。ただし、結果としては、高次種ほど濃度が低くなるため、このパラメータがシミュレーション結果に与える影響は小さかった。

すべての反応について逆反応の速度定数を、熱力学的データに基づいて計算したが、多くは非常に小さい値となった。中でも、速度定数が  $10^{-20} \text{ m}^3/(\text{mol}\cdot\text{s})$  以下となるものについては本モデルでは無視した。

### 5.3.5 表面反応の速度定数

成膜前駆体の表面反応速度については、多くの研究者が付着率  $\eta_k$  の形で報告している。この付着率  $\eta_k$  から、次式により表面反応速度定数  $k_{S,k}$  を計算することができる。

$$k_{S,k} = \frac{\eta_k}{4} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_k}} \quad (5.6)$$

$\sqrt{8RT/\pi M_k}$  は化学種  $k$  の熱運動速度である。

SiH, SiH<sub>2</sub> といった反応性の高い成膜前駆体の付着率については、1 に近いとされている。<sup>1, 4, 20, 31-33</sup> Si<sub>2</sub>H<sub>4</sub> についても、通常、同じ値が使われる。<sup>20, 31-33</sup>

SiH<sub>3</sub> の付着率は 0.1 とした。Matsuda *et al.* は、十分なフラックスで SiH<sub>3</sub> が供給された場合には a-Si:H の成膜速度は SiH<sub>3</sub> 濃度に比例し、供給が不十分な場合には SiH<sub>3</sub> 濃度の 2 乗に比例することを報告している。<sup>34</sup> これは、SiH<sub>3</sub> の成長水素引き抜きによる表面ダングリングボンドの生成速度が関与するためである。成膜速度 0.1 nm/s、基板温度 300°C 以下という条件では、ダングリングボンドの生成と消滅は平衡状態にあり、成長表面の化学組成は成膜前駆体組成によらないことが報告されている。<sup>32</sup> そのため、本実験条件でも SiH<sub>3</sub> ラジカルの表面反応速度は 1 次反応領域にあると考えられる。成長表面における SiH<sub>3</sub> の消失確率は 0.3 であり、その 1/3 が成膜に寄与し ( $\eta_k$

= 0.1), 残りの 2/3 は表面の水素と反応しシランを生じる。<sup>34)</sup>

$\text{Si}_2\text{H}_5$  は  $\text{SiH}_3$  と同様の挙動を示すことから,<sup>20,31)</sup> 付着率, 消失率とも  $\text{SiH}_3$  と同じ 0.1, 0.3 を仮定した。 $\text{Si}_2\text{H}_5$  による水素引き抜きはジシランを生じるものとした。その他  $\text{Si}_3\text{H}_7$  や  $\text{Si}_4\text{H}_9$  といった高次種についても同様の値を仮定し, 水素引き抜きの結果,  $\text{Si}_3\text{H}_8$  や  $\text{Si}_4\text{H}_{10}$  が生じるものとした。

水素ラジカルは, 表面で反射されることはなく, ダングリングボンドに結合するか, 表面水素を引き抜くかする。よって, 水素ラジカルの表面での消失確率も 1 となる。<sup>17)</sup> 本研究で用いているモデルでは成長表面状態の変化を考慮しておらず, 水素ラジカルの付着反応と引き抜き反応を定量的に区別して扱うことができないため, 水素ラジカルは表面ですべて付着するものとして, 水素分子の生成を考慮しなかった。ただし, 気相中の水素ガス濃度は他の成分に比べて十分高く, 装置内で一定であることから, 表面での水素分子の生成を無視しても, 他の成分の濃度分布の計算には影響しない。

これらの成膜反応ならびに水素引き抜き反応を成長表面ならびに反応器壁で考慮した。

## 5.4 結果と考察

### 5.4.1 成膜速度とパラメータフィッティング

ここで用いた数値モデルには 3 つの未定パラメータが含まれている。シランのプラズマ分解反応のみかけの 1 次反応速度定数  $k_e C_e$ , DUST の成長反応速度定数  $k_p$ , 半径方向の物質移動境界膜厚さ  $\lambda$  である。これらは, 実験で測定された成膜速度分布ならびにそのプラズマ-基板間距離依存性, 原料濃度依存性を基に, パラメータフィッティングにより決定した。すべての実験データと対応する計算値との相対誤差の自乗和が最小となるようにパラメータを決定した。最終的に決定したパラメータの値は  $k_e C_e = 0.28 \text{ s}^{-1}$ ,  $k_p = 10^3 \text{ m}^3/(\text{mol}\cdot\text{s})$ ,  $\lambda = 0.4R_W = 28.4 \text{ mm}$  である。最も敏感なパラメータはプラ

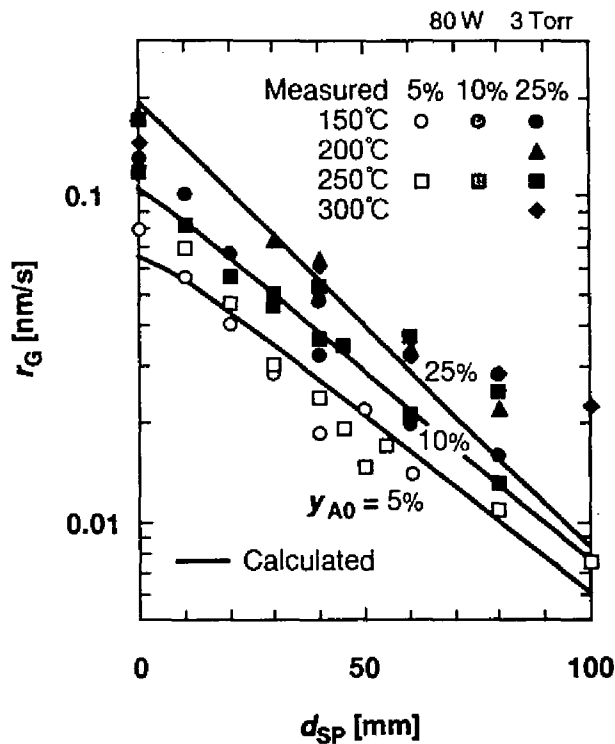


Fig. 5.2: Experimental and calculated growth rates of the films (20  $\text{cm}^3/\text{min}$ ).

ズマ分解反応速度定数  $k_e C_e$  であり、この値が計算結果に与える影響は大きい。Tachibana *et al.* は全圧 0.5 Torr (70 Pa), 10% シラン/水素原料でのシランのみかけのプラズマ分解反応速度定数として、 $0.3 \sim 1.5 \text{ s}^{-1}$  の値を与えている。<sup>35)</sup> Nolet の実験データ<sup>36)</sup> によれば、3 Torr でのプラズマ分解反応速度定数は 0.5 Torr の場合の半分程度であるから、本研究のパラメータフィッティングで得られた値は文献値と矛盾しない。なお、以下のシミュレーションにおいては、特に断らない限り、これらのパラメータの値を用いている。

これらのパラメータの値を用いて求めた成膜速度の計算値を実験値とともに Fig. 5.2 に示す。計算値と実験値はおおむね一致している。原料シラン分率  $y_{A0} = 25\%$  の場合には、プラズマ-基板間距離が大きい条件で、計算値の方が実験よりも低い成膜速度を示しているが、これは、重合種からの成膜の

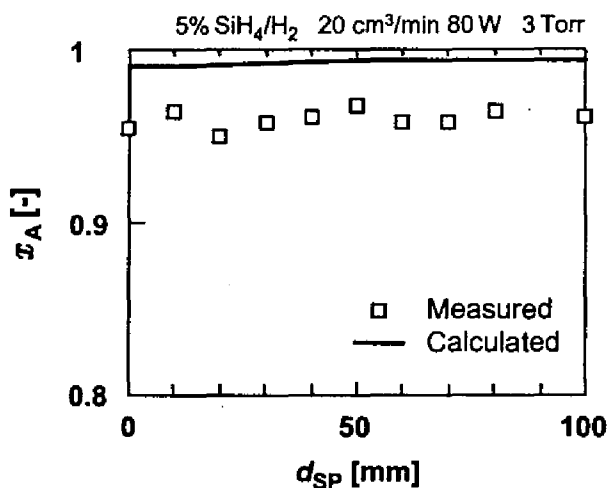


Fig. 5.3: Change in silane conversion with the plasma-substrate separation (5% SiH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>, 150°C, 10 cm<sup>3</sup>/min).

影響と考えられる。原料シラン分率が大きいほど、高次の成膜前駆体の寄与が大きくなるにもかかわらず、本研究では、DUST については付着確率 0 を仮定しており、高次種の成膜を無視している。このため、原料シラン分率  $y_{A0} = 25\%$  の実験値と計算値に Fig. 5.2 に示された程度の誤差が生じたものと思われる。

Fig. 5.3 は、プラズマ-基板間距離による基板近傍のシラン濃度の変化を反応率の形で示したものである。実験結果では、プラズマ-基板間距離が大きくなると、わずかに反応率が增大するが、その変化は小さく、反応率はほぼ一定となっている。これは、後述するように、シランの分解は主にプラズマ中で起こるためである。図中に数値シミュレーションの結果も示しているが、シミュレーションでもプラズマ-基板間距離に対してシラン反応率は変化せず一定となった。ただし、反応率の計算値は実験値よりもやや大きい。質量分析による測定値には、高次シランの寄与が含まれていたり、サンプリングによる場の攪乱があるため、実際よりも大きな測定値が得られる可能性があり、計算値はほぼ妥当な値であると思われる。

### 5.4.2 反応器内の濃度分布

Figs. 5.4, 5.5 に原料シラン分率 5%, プラズマ-基板間距離 50 mm の場合の反応器内における各化学種の濃度分布を示す。Fig. 5.4 は分子種の濃度分布を, Fig. 5.5 はラジカル種の濃度分布を示している。

#### シラン類

図に示した条件では原料中のシラン濃度は  $8.02 \times 10^{-3} \text{ mol/m}^3$  である。シランの反応率は 99.2% となっており, シランがほとんどすべて分解する条件で実験が行われたことが確認できる。なお, 供給電力が同じ場合には, 水素を添加し原料シラン分率を下げた方がシラン反応率は増大した。

シランに比べると, 1/10 以下の濃度しかないが, 気相重合の結果生じた高次シランが反応器内全域にわたって存在している。この濃度は  $\text{SiH}_3$  などの高濃度ラジカルと同程度である。Yuuki *et al.* は, 全圧 0.1 Torr (13 Pa) シラン反応率 約 50% の実験において, シラン濃度の 1/10 程度の濃度のジシランを観測しており,<sup>17)</sup> 本シミュレーションで得られた値は十分妥当なものといえる。いずれの高次シランもプラズマの上流の方がプラズマ中よりも濃度が高いが, これは, 後述のように気相重合がプラズマ中で生じたラジカルと入口から供給されてくるシランとの反応によって進行するため, シラン濃度の高い上流側で, 重合速度が大きくなるためである。

#### モノマーラジカル

Fig. 5.5 に示されるように, プラズマ中では高濃度の水素ラジカルが存在する。プラズマ領域を離れると, 水素ラジカル濃度は急激に減少し, 他のラジカルと比べてもその変化は激しい。成膜前駆体の中では,  $\text{SiH}_3$  ラジカルの濃度が最も高く, 従来の実験<sup>2)</sup> やシミュレーション結果<sup>17)</sup> と同じ傾向である。値としては  $10^{-6} \text{ mol/m}^3$  程度であり, 既往の実測値<sup>2,37)</sup> や計算値<sup>16)</sup> と同

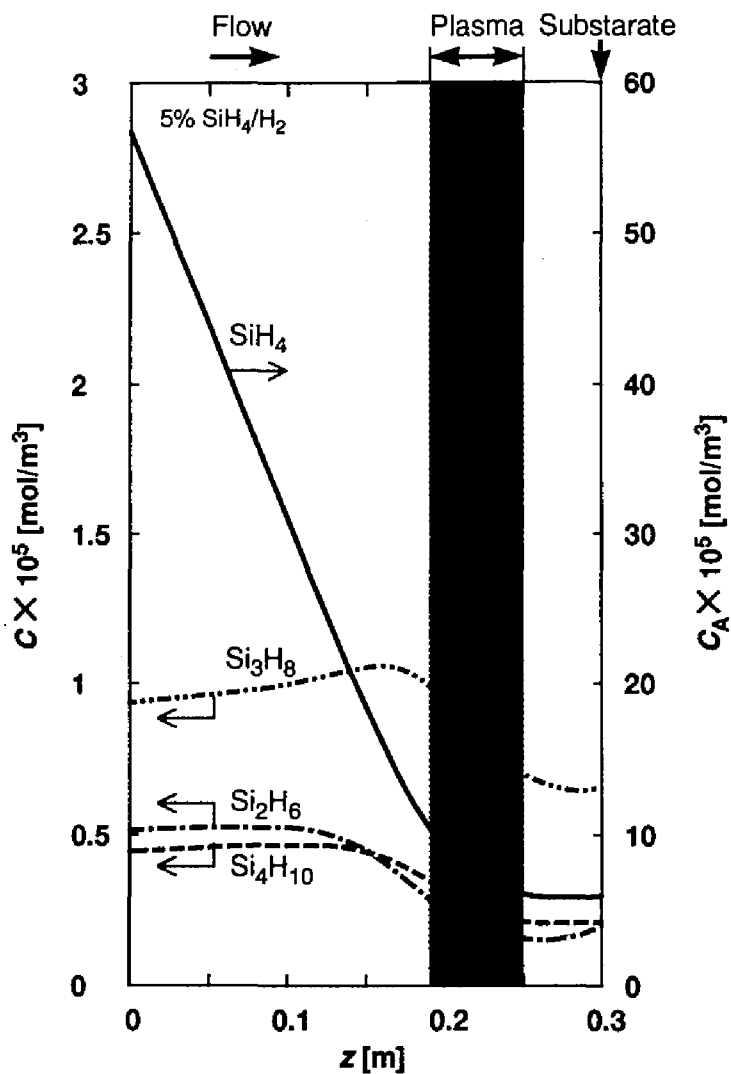


Fig. 5.4: Typical concentration profiles of silanes in the plasma CVD reactor (5%  $\text{SiH}_4/\text{H}_2$ ,  $20 \text{ cm}^3/\text{min}$ ,  $250^\circ\text{C}$ , 50 mm separation).

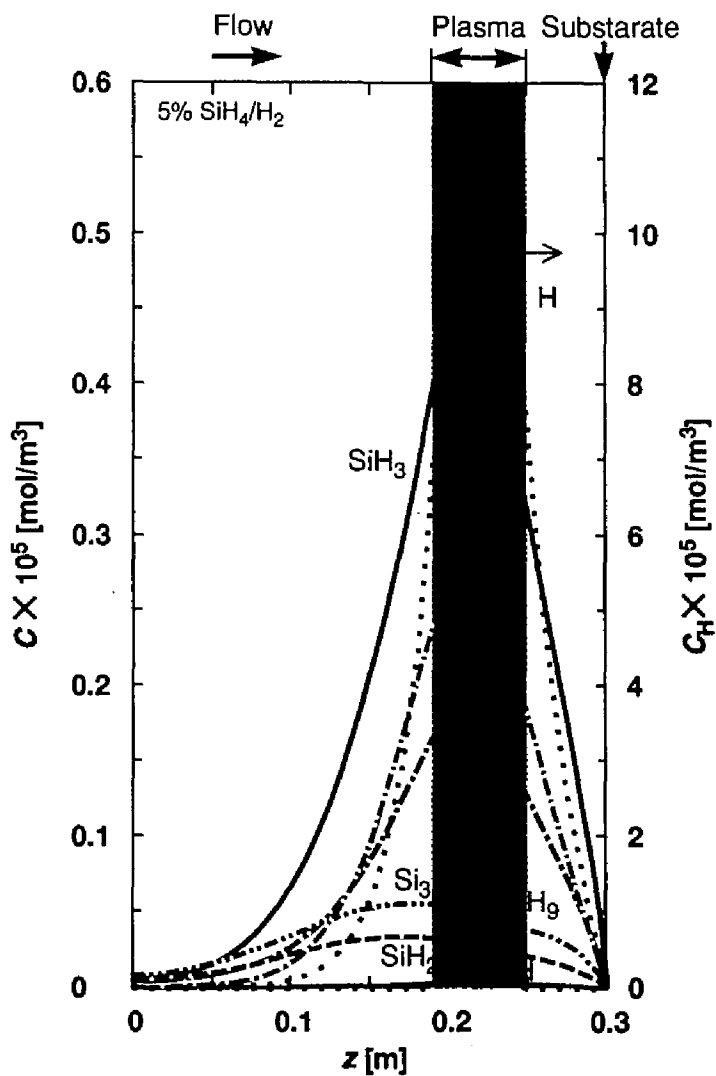


Fig. 5.5: Typical concentration profiles of radicals in the plasma CVD reactor (5%  $\text{SiH}_4/\text{H}_2$ ,  $20 \text{ cm}^3/\text{min}$ ,  $250^\circ\text{C}$ , 50 mm separation).

程度である。シランプラズマ中の SiH や SiH<sub>2</sub> の濃度は非常に小さく、10<sup>-9</sup> mol/m<sup>3</sup> 以下の測定値<sup>38)</sup> や計算値<sup>16)</sup> が報告されているが、本シミュレーションでも、これらの濃度が最も小さく、10<sup>-8</sup> mol/m<sup>3</sup> 以下となった。後述するように、これらのラジカルは成膜への寄与も小さい。

### 重合種

SiH<sub>3</sub> の次に濃度が高いのは、Si<sub>2</sub>H<sub>4</sub> となっている。これは、Si<sub>2</sub>H<sub>4</sub> が SiH<sub>3</sub> から生じるためである。SiH<sub>3</sub> の不均化反応には、Si<sub>2</sub>H<sub>4</sub> を生じる経路 (r-11) とシランを生じる経路 (r-10) があり、(r-11) は (r-10) の 1/10 程度の速度しかないが、<sup>17,12)</sup> SiH<sub>3</sub> の濃度が高いために、他の素反応と比べて十分大きな反応速度をもつ。一方、Si<sub>2</sub>H<sub>4</sub> はシランおよび高次シランとの反応により消失するが、これらの反応は、SiH<sub>2</sub> の類似反応に比べると遅いため、Si<sub>2</sub>H<sub>4</sub> は SiH<sub>2</sub> ほど低濃度にはなっていない。Si<sub>2</sub>H<sub>4</sub> の反応については報告例が少ないが、H、SiH<sub>3</sub>、Si<sub>2</sub>H<sub>5</sub> との反応を仮定した例もあり、<sup>28)</sup> 実際にはもっと低い可能性もある。

Si<sub>3</sub>H<sub>7</sub> などの高次のラジカルについてはシリコン数が増すほど濃度は下がっていき、10<sup>-7</sup> mol/m<sup>3</sup> 程度となった。Si<sub>3</sub>H<sub>7</sub> は Shirafuji *et al.* の計算値<sup>16)</sup> でも 10<sup>-7</sup> mol/m<sup>3</sup> 程度である。

### 5.4.3 反応速度

プラズマ CVD 反応器中では非常に多くの反応が起こっている。主要な反応を抽出するために、各化学種についての物質収支を計算した。Fig. 5.6 は、シラン分率 5%、プラズマ-基板間距離 50 mm の場合の結果である。各素反応の速度を反応器全域にわたって積分して求めた  $R_{\text{tot}}$  を、各成分毎に、その成分を生じる素反応の速度を横軸の正方向に、その成分を消費する素反応の速度を横軸の負方向に、反応番号の順に並べたものを示している。各矩形の横幅が装置全体での各素反応の速度を表わしており、また、主要な素反応



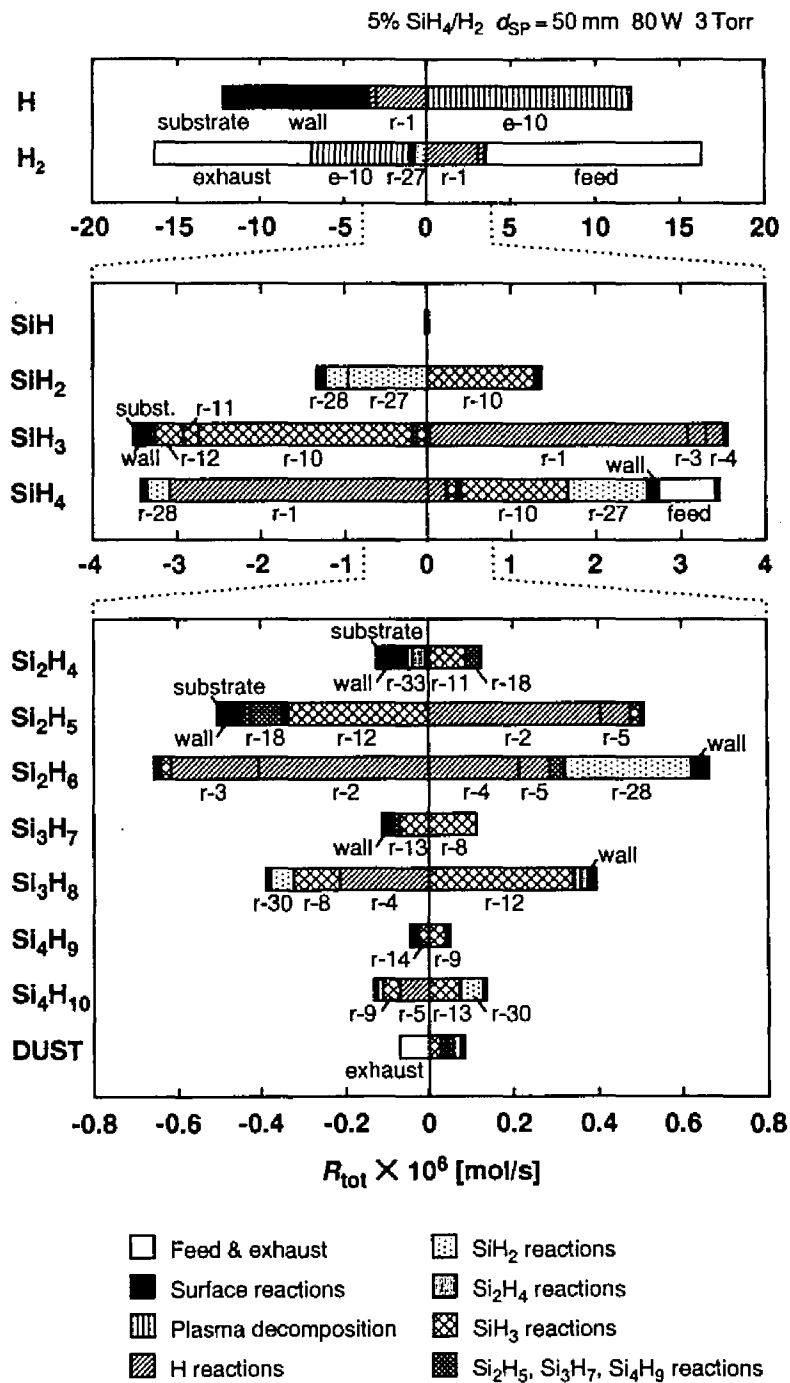


Fig. 5.6: Total reaction rate balance of each component (5% SiH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>, 20 cm<sup>3</sup>/min, 50 mm separation).

については、矩形の下に Tables 5.2, 5.3 に示した r-1 などの素反応の番号を付している。反応速度の小さい素反応については、図が煩雑になるのを避けるために矩形のみを記し、反応番号は付していない。ただし、反応のおおまかな種類については、ハッチングの種類によって区別してあり、その説明は図の下部に記している。また、装置へのガスの流入 (feed), 流出 (exhaust) ならびに反応器壁への堆積 (wall), 基板表面への堆積 (substrate) についても、同様に矩形で表示している。成分によって、原料ガスとしての流入の有無や関与する素反応の数の違い、各素反応の速度の絶対値の違いがあるため、14 種の成分を 3 つのグループに分けて、異なる横軸の範囲で図示している。SiH<sub>3</sub> ラジカルを例に挙げて具体的に説明すると、横軸の正領域に表示されている r-1, r-3, r-4 等の素反応は SiH<sub>3</sub> を生じる素反応であり、それぞれの矩形の横幅が、反応器全域にわたって積分した全反応速度である。横軸の負領域に記されている r-10, r-11, r-12 等の素反応は SiH<sub>3</sub> を消費する素反応である。また、wall と記されている矩形は反応器壁への堆積速度を反応器全域にわたって積分したものを表わしており、substrate と表示されている矩形は同様に基板への堆積速度を表わしている。定常状態においては、いずれの成分も装置内の気相中に蓄積することはないため、各成分について生成速度の和と全消失速度の和は一致する。

図に示されているように、物質収支を考える上で重要な、速度の大きい素反応は

- プラズマによる水素分子の分解反応 (e-10)
- 水素ラジカルとシラン類の反応 (r-1)~(r-5)
- SiH<sub>3</sub> の不均化反応 (r-10), (r-11)
- SiH<sub>3</sub> と Si<sub>2</sub>H<sub>5</sub> の反応 (r-12)
- SiH<sub>2</sub> と分子種の反応 (r-27)~(r-30)

であった。全体の反応の概略としては、まず水素分子がプラズマで分解され、水素ラジカルが生じ、水素ラジカルとシラン類との反応により SiH<sub>3</sub> などのラジカルが生じる。また、SiH<sub>3</sub> の不均化反応によって生じた SiH<sub>2</sub> とシラン

からジシランが生じ、さらにラジカルと反応して重合が進み高次種が形成される、というふうに全体の反応が進んでいる。

### 水素の反応

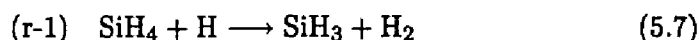
水素分子は約 60% が未反応のまま排出され、残りの大部分はプラズマ反応 (e-10) により分解されている。一部の水素分子は、(r-27) の反応によって、 $\text{SiH}_2$  ラジカルをシランに還元する。プラズマ反応によって生じた水素ラジカルは約 60% が壁面で失われ、残りは分子種との反応 (r-1)~(r-6) によって消失し、水素分子に戻る。

### モノマーラジカルの反応

$\text{SiH}$  ラジカルの反応速度は無視小であり、また、Fig. 5.5 に示したように濃度も極めて低い。数値シミュレーションにあたって  $\text{SiH}$  を無視しても、結果には大差がない。

一方、 $\text{SiH}_2$  ラジカルの反応速度は大きく、反応機構の主要な部分に関与している。このため、 $\text{SiH}_2$  の濃度自体は非常に低いにもかかわらず、 $\text{SiH}$  のように  $\text{SiH}_2$  を無視することはできない。シランを水素で希釈した場合には、Xe, Ar, He などの不活性ガスで希釈した場合よりも気相中の  $\text{SiH}_2$  濃度が低くなることが報告されており、<sup>38)</sup>  $\text{SiH}_2$  が主に水素分子との反応により消費されていることが予想される。Fig. 5.6 の結果でも、 $\text{SiH}_2$  の主な消失経路は水素分子との反応 (r-27) となっている  $\text{SiH}_2$  は気相反応でほとんど消費されてしまい、成膜への寄与は小さい。

最も重要なラジカルである  $\text{SiH}_3$  は、99% 以上が、



をはじめとする水素ラジカルとシラン類との反応によって生じていることがわかる。本研究の条件では、水素濃度がシラン濃度に比べてはるかに大きい

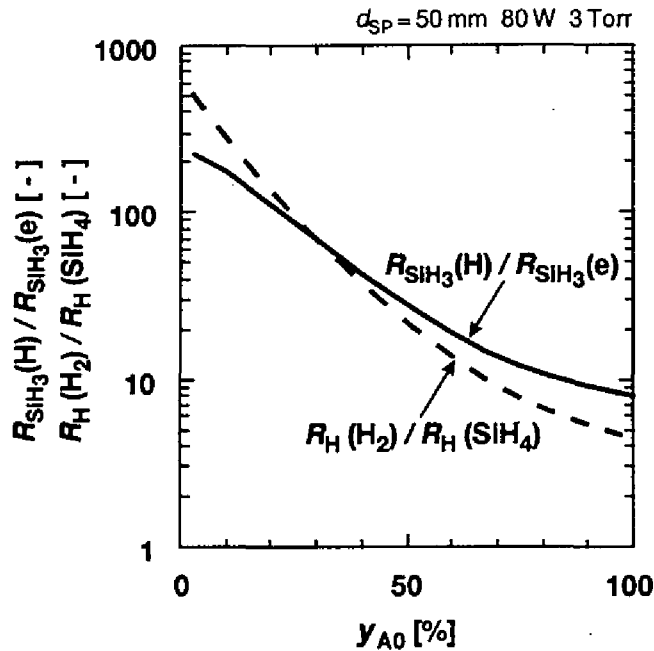


Fig. 5.7: Changes in generation paths of  $\text{SiH}_3$  and H with the initial silane fraction (50 mm separation). Reaction rates are integrated over the whole region of the reactor.

ため、シランのプラズマ分解よりも水素のプラズマ分解の方が速度が大きくなる。このため、シランの直接プラズマ分解の重要性が下がっていると思われる。そこで、水素希釈が  $\text{SiH}_3$  の生成経路に及ぼす影響をシミュレーションにより検討した。

$\text{SiH}_3$  の生成について、水素ラジカルの反応 (r-1) の速度  $R_{\text{SiH}_3}(\text{H})$  とプラズマ分解反応 (e-1) の速度  $R_{\text{SiH}_3}(\text{e})$  の比を求めた結果を Fig. 5.7 に示す。原料シラン分率が低いときには、 $R_{\text{SiH}_3}(\text{H})/R_{\text{SiH}_3}(\text{e})$  は 100 を超え、 $\text{SiH}_3$  のほとんどすべてが、水素ラジカルとシランの反応 (r-1) により生成していることがわかる。シラン分率が高い場合には、プラズマ分解 (e-1) の寄与が大きくなっていくが、純シランの場合でも、(r-1) による  $\text{SiH}_3$  生成速度は (e-1) による  $\text{SiH}_3$  生成速度の約 8 倍となっている。このように、a-Si:H のプラズマ CVD においては、 $\text{SiH}_3$  の生成は、プラズマ反応ではなく、水素ラジカル

の反応によっている。

Fig. 5.7 には、水素ラジカルの発生源が何であるかも併記している。 $R_H(H_2)$  は、水素分子からの生成速度 [(e-10)] で、 $R_H(SiH_4)$  は、シラン分子からの生成速度 [(e-1)~(e-3)] である。Fig. 5.6 の条件 (5%) では、水素ラジカルはほぼ 100% が水素分子のプラズマ分解反応 (e-10) で生じているが、原料シラン分率を上げると  $R_H(H_2)/R_H(SiH_4)$  が減少し、シラン分子から生じる水素ラジカルが増加する。純シラン原料の場合でも  $R_H(H_2)/R_H(SiH_4)$  が約 4 となっており、0 でないのは、シランの分解 [(r-1), (e-3)] によって生じた水素分子がさらに分解されて水素ラジカルが生じているためである。

直接プラズマ分解が、多種類の  $SiH_n$  ラジカルを生じるのに対し、水素ラジカルの反応によるシランの分解は選択的であり  $SiH_3$  しか生じない。このため、原料を水素で希釈し、プラズマ中の水素ラジカル濃度を増加させることにより、 $SiH_3$  ラジカルの分率を増加させることができる。

以上の結果は、シラン反応率が 90% を超えるような条件の場合であるが、反応率が低い場合には、シランの直接プラズマ分解が  $SiH_3$  生成に果たす役割は大きくなるはずである。Fig. 5.8 に、シラン反応率が  $SiH_3$  ならびに水素ラジカルの生成経路に及ぼす影響を示す。これは、原料を純シランとし、プラズマ分解反応速度定数の値を変化させてシミュレーションを行った結果である。これは、実験ではプラズマ投入電力によってシラン反応率を変化させることに相当する。反応率を下げていくに従って、 $R_{SiH_3}(H)/R_{SiH_3}(e)$  および  $R_H(H_2)/R_H(SiH_4)$  の値が小さくなっていく。反応率 80% 以下では、シランからの水素ラジカル生成の方が水素分子からの水素ラジカル生成よりも優勢になる。 $SiH_3$  ラジカルの生成経路については、反応率 0 近傍では  $R_{SiH_3}(H)/R_{SiH_3}(e)$  が約 1.8 となり、シランからの直接生成がかなり大きくなる。しかし、 $R_{SiH_3}(H)$  は依然大きく、どのような条件においても、(r-1) の反応が非常に重要であることがわかる。

一方、 $SiH_3$  の消失は主に不均化反応



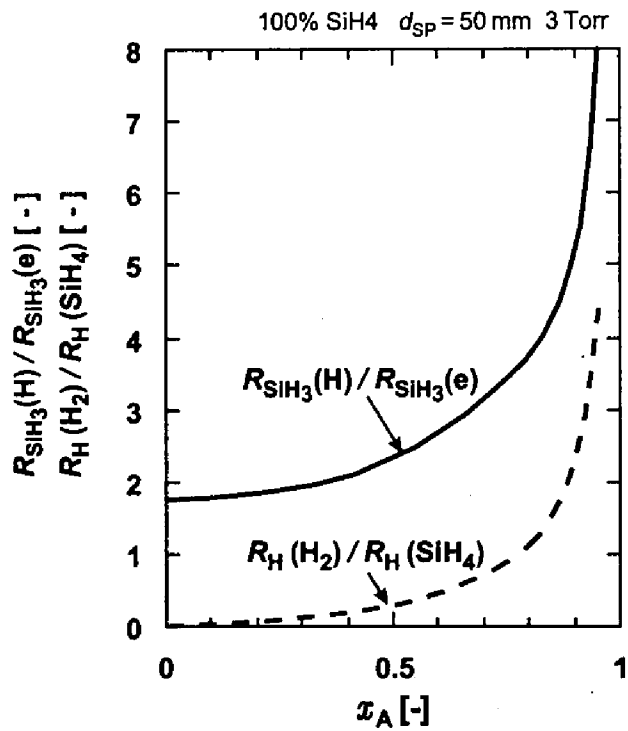


Fig. 5.8: Changes in generation paths of SiH<sub>3</sub> and H with the silane conversion (100% SiH<sub>4</sub>, 50 mm separation). Reaction rates are integrated over the whole region of the reactor.

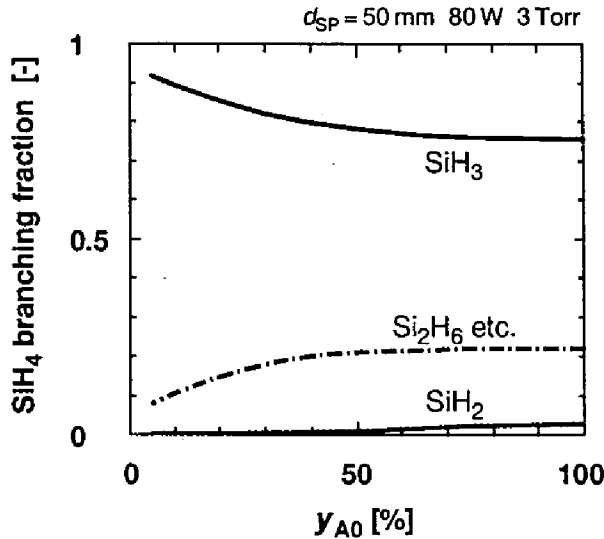


Fig. 5.9: Change in products of silane reaction with the initial silane fraction (50 mm separation). Reaction rates are calculated at the center of the plasma.

によることが、Fig. 5.6 に示されている。表面反応による消失は5%程度である。このうち成膜に寄与するのは、そのさらに1/3である。SiH<sub>3</sub>は、(r-7)~(r-9)の反応によって高次シランをラジカル化し、また(r-12)~(r-14)の反応によって高次ラジカルに付加するが、これらの反応の速度は不均化反応(r-10)に比べれば小さい。

### シランの反応

Fig. 5.9 にシランの反応の結果生じる化学種の割合を示す。計算条件は、Fig. 5.7 と同じであり、反応速度はプラズマ中央部における値である。原料シラン分率が高いほど、SiH<sub>3</sub> ラジカルの生成が減少し、反対に SiH<sub>2</sub> ラジカルやジシランなどの高次種が生じていることがわかる。従来、シラン分子のプラズマ分解による生成物の割合(フラグメンテーションパターン)について、多くの研究者が値を提出しているが、<sup>13-17,39)</sup> それらは研究者によって大きく異なっている。これは、ここで示した2次的な反応(r-1)によって、SiH<sub>3</sub>が

生じるために、実験で検出された  $\text{SiH}_3$  が、シランから生じたものかどうかを精密に決定できないためである。いずれの条件でも、シランの分解の結果生じるのは、大部分が  $\text{SiH}_3$  である。

原料シラン分率が低い場合には、プラズマによるシランの分解は無視することができ、まず水素分子がプラズマで分解し、生じた水素ラジカルがシランを分解し、シラン系ラジカルが生成し、連鎖的に反応が進むと考えることができる。すなわち、プラズマは全反応プロセスから見れば水素ラジカル供給源にしかすぎず、その水素ラジカルがシランを反応させていると考えることができる。

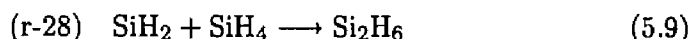
緒論で述べたように  $\text{SiH}_3$  は濃度測定が最も困難なラジカルであるため、実際の成膜実験において、水素希釈によって  $\text{SiH}_3$  ラジカルが増加したという直接的報告例はないが、シミュレーションに用いた反応 (r-1) の速度定数ならびに水素のプラズマ分解反応速度定数は実測データに基づくものであり、Fig. 5.9 に示した計算結果の信頼性は高い。シランのフラグメンテーションに与える水素ラジカルの反応の影響については、Gallagher がいくつかの実験報告について検討を行っており、本研究と同様、反応 (r-1) の重要性を指摘している。<sup>13)</sup>

### 重合種の反応

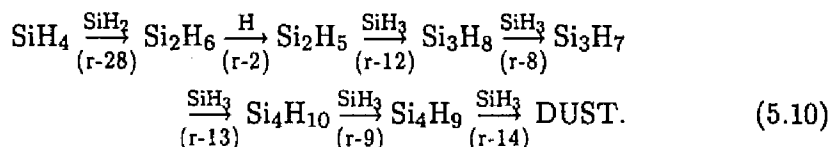
Fig. 5.6 の結果によれば、 $\text{Si}_2\text{H}_5$  は  $\text{SiH}_3$  と同様、水素ラジカルの反応 (r-2) によって生じている。消失は不均化の他、 $\text{SiH}_3$  との反応 (r-12) の寄与も大きい。シラン分子類と水素ラジカルの反応では、単に H が奪われる場合 [(r-2) 等] と、Si 鎖の開裂を伴う場合 [(r-3) 等] とがあるが、高次シランになるほど分解しやすく、<sup>20, 27)</sup> このため、 $\text{Si}_3\text{H}_7$  や  $\text{Si}_4\text{H}_9$  の生成は、水素ラジカルではなく  $\text{SiH}_3$  ラジカルとシラン類の反応 (r-8), (r-9) によって起こる。一方、これらのラジカルは、再度  $\text{SiH}_3$  と反応し [(r-13), (r-14)], Si 鎖を伸ばしていく。ただし、高次種になるほど素反応の速度が小さくなっており、DUST カテゴリーについては、反応速度は無視小であるとの結果になっている。



Fig. 5.6 のシランの収支をみると、水素ラジカルとの反応を除けば、 $\text{SiH}_2$  との反応

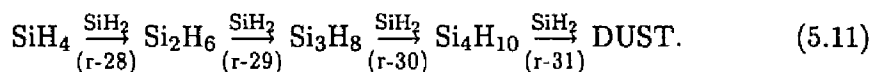


が大きな部分を占めていることがわかる。これにより、まずジシランが生じる。それ以降の重合反応は、次のように進行している。



これらの反応 (r-7)~(r-9), (r-12)~(r-14) は、 $\text{SiH}_3$  の収支への影響は小さいが、水素希釈プラズマでは  $\text{SiH}_3$  の生成速度が大きいため、絶対値は大きく、重合種の側からは無視できない反応となっている。

反応速度定数自体で比べると、上記の  $\text{SiH}_3$  の反応 ( $10^6 \sim 10^7 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) よりも、 $\text{SiH}_2$  の反応 ( $10^8 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) の方が速く、純シランプラズマのように  $\text{SiH}_2$  も同程度の速度で生じる場合には、 $\text{SiH}_2$  の関与するパス



の方が重要となる。

何らかの方法により、 $\text{SiH}_3$  ラジカルの生成を促進できたとしても、不均化反応 (r-10) により、 $\text{SiH}_2$  ラジカルが生成することは避けられない。このため、 $\text{SiH}_2$  による重合が優勢な場合に限らず、気相重合を抑制するためには最初のジシラン生成反応 (r-28) の速度を減少させる必要があることになる。 $\text{SiH}_2$  の消失反応 (r-26)~(r-32) のうち、速度が大きく、なおかつ高次種を生じないのは水素分子との反応



のみであり、この点からも水素希釈が成膜前駆体組成の改善に有効であることがわかる。実際、原料の水素希釈により、粉体生成物が減少することが報告されており、水素添加によって気相重合が抑制されるとともに、得られる膜質が向上することが実験的にも示されている。<sup>9)</sup>

#### 5.4.4 成膜前駆体組成

Figs. 5.10(a), (b), (c) に, 原料シラン分率 5, 10, 25 % の各場合について, プラズマ-基板間距離 50 mm で計算したプラズマ-基板間のラジカル濃度分布を示す。濃度分布の基板表面における勾配と拡散係数とから各化学種の基板への流入フラックスを, また, 表面反応速度定数から成膜反応と引き抜き反応の速度を求めることができる。Figs. 5.11(a), (b), (c) に, 原料シラン分率 5, 10, 25 % の各場合について, 各ラジカルの成膜への寄与率とプラズマ-基板間距離に対するその変化を示す。プラズマから離れるにつれて各ラジカルの濃度は減少していくが, Figs. 5.10(a), (b), (c) に示されるように,  $\text{SiH}_2$  ラジカルの消失が他のラジカルに比べて速いことがわかる。高活性で付着率の高いラジカルは, 良質な膜を得るのに適さない成膜前駆体であると考えられているが, このようにプラズマから離れるにつれ, その分率は下がるため, プラズマ外に基板を設置して成膜を行うことにより, 得られる膜質の向上が期待される。実際に成膜に寄与している割合でみると, いずれの原料組成においても,  $\text{Si}_2\text{H}_4$  の寄与が最も大きくなっている。通常  $\text{Si}_2\text{H}_4$  は膜質を悪化させる前駆体であると考えられているが, 第4章で示した実験では, 良質な膜が得られている条件であっても, シミュレーション結果では主たる成膜前駆体が  $\text{Si}_2\text{H}_4$  になっている。Figs. 5.10(a), (b), (c) に示されるように,  $\text{Si}_2\text{H}_4$  の濃度は,  $\text{SiH}_3$  より低いにもかかわらず,  $\text{Si}_2\text{H}_4$  の成膜への寄与が大きく計算されるのは,  $\text{Si}_2\text{H}_4$  の付着率を 1 と仮定したためと考えられる。 $\text{Si}_2\text{H}_4$  には, ラジカル種の  $\text{HSiSiH}_3$  (シリルシレン) と, 分子種の  $\text{H}_2\text{Si}=\text{SiH}_2$  (ジシレン) の2種類の異性体があり,  $\text{H}_2\text{Si}=\text{SiH}_2$  の方が生成熱にして 50~100 kJ/mol 安定である。<sup>28,40)</sup> プラズマ中では, 両異性体とも存在しうるかもしれないが, プラズマ外においては, 安定な異性体である  $\text{H}_2\text{Si}=\text{SiH}_2$  が  $\text{Si}_2\text{H}_4$  の主成分となっているのではないかと考えられる。一般に分子種の付着率はラジカルに比べて小さく,  $\text{H}_2\text{Si}=\text{SiH}_2$  の付着率は 1 よりもはるかに小さい可能性が高い。しかしながら,  $\text{H}_2\text{Si}=\text{SiH}_2$  の付着率を検討した文献は見あたらず, 今後の研究が待たれる。

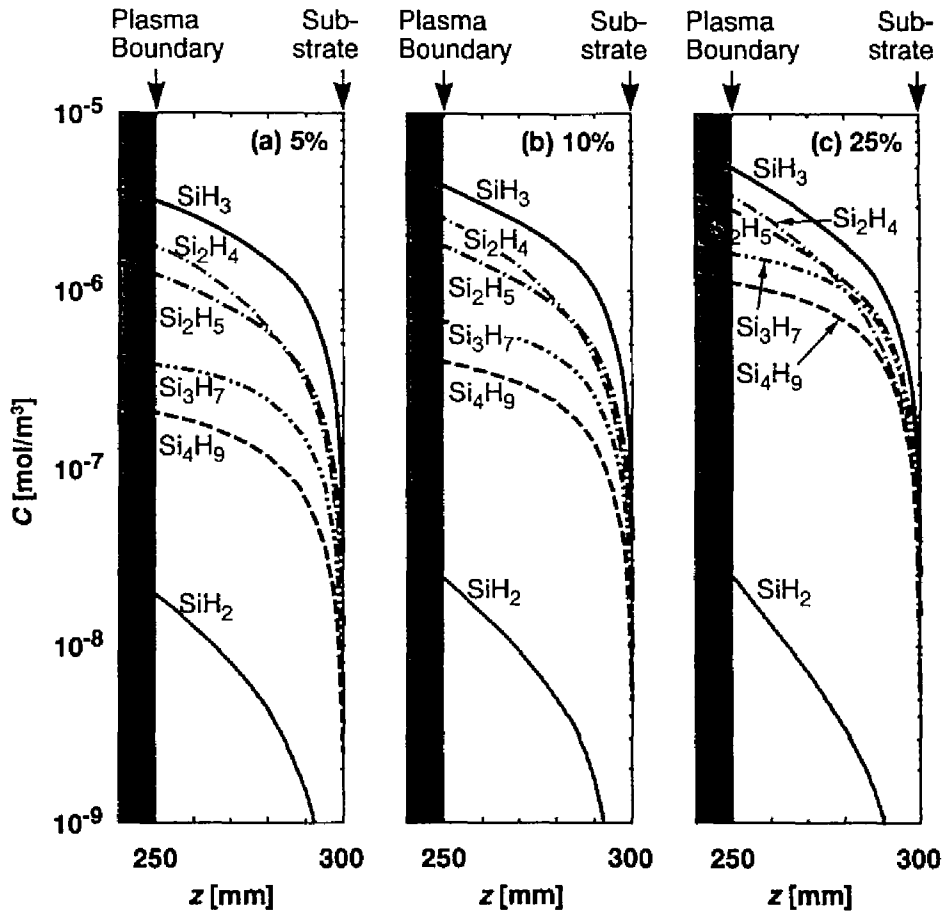


Fig. 5.10: Typical concentration profiles between the plasma and substrates (20 cm<sup>3</sup>/min, 50 mm separation): (a) 5% SiH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>, (b) 10% SiH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> and (c) 25% SiH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>.

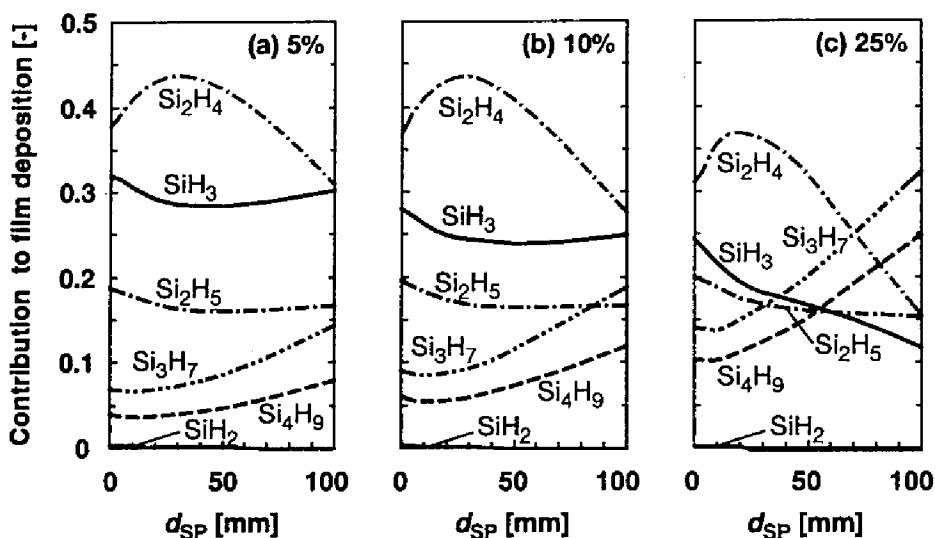


Fig. 5.11: Change in contribution of each film precursor with the plasma-substrate distance: (a) 5%  $\text{SiH}_4/\text{H}_2$ , (b) 10%  $\text{SiH}_4/\text{H}_2$  and (c) 25%  $\text{SiH}_4/\text{H}_2$ .

$\text{Si}_2\text{H}_4$  以外の成膜前駆体についてみると、 $\text{SiH}_3$  の寄与が最も大きく、 $\text{SiH}_2$  の寄与は極めて小さい。 $\text{Si}_3\text{H}_7$ 、 $\text{Si}_4\text{H}_9$  の寄与率は、あわせて 10~60% 程度である。Doyle *et al.* は、全圧 0.1 Torr でも重合種の成膜への寄与は 60~70% に及ぶことがあると報告しているが、<sup>41)</sup> 本研究の計算結果でも同様の値となった。また、 $\text{Si}_2\text{H}_5$  の寄与率は原料組成やプラズマ-基板間距離が変わってもあまり変化しないが、 $\text{Si}_3\text{H}_7$ 、 $\text{Si}_4\text{H}_9$  の寄与率は、原料シラン分率とプラズマ-基板間距離とともに増加する。特に、原料シラン分率 25%、プラズマ-基板間距離 40 mm 以上の場合、これらの重合ラジカルの寄与が  $\text{SiH}_3$  を上回り、良質な製品膜は期待できない。

#### 5.4.5 成膜前駆体組成に与えるプラズマ-基板間距離と水素希釈の影響

第 4 章では、成膜前駆体組成を変化させる方法として、プラズマ-基板間の分離と原料の水素希釈とを用い、得られる膜特性の変化を測定した。また、

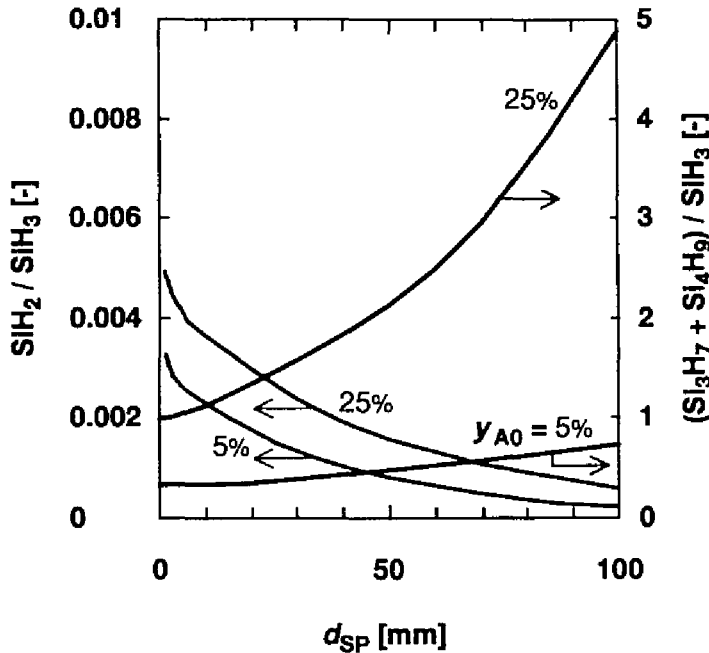


Fig. 5.12: Relative deposition rate of  $\text{SiH}_2$  to  $\text{SiH}_3$  and that of oligomer radicals to  $\text{SiH}_3$ :

低付着率の好ましいラジカル，高付着率の好ましくないラジカル，重合ラジカルの3種類の成膜前駆体を考えることによって，観察された膜特性の変化を定性的に説明しうることを述べた。本節では，数値シミュレーションの結果を用いて，プラズマ-基板間距離と原料の水素希釈が成膜前駆体組成に与える影響を検討する。 $\text{SiH}_3$  ラジカルの成膜速度に対する $\text{SiH}_2$  ラジカルならびに重合ラジカル $\text{Si}_3\text{H}_7$ ， $\text{Si}_4\text{H}_9$ の成膜速度の比をFig. 5.12に示す。基板位置がプラズマから遠くなるにつれ， $\text{Si}_3\text{H}_7$ と $\text{Si}_4\text{H}_9$ ラジカルの寄与は増加する。一方， $\text{SiH}_2$ ラジカルの寄与は，プラズマ-基板間距離が大きくなるに従って，減少している。 $\text{SiH}_2$ も重合ラジカルもともに製品膜質を悪化させる前駆体であるので，<sup>42)</sup> 図に示された2種のラジカルの成膜への寄与の変化のトレードオフにより，プラズマ-基板間距離が大きくなるにつれ，製品膜質は一旦向上したのち，再び低下し，その結果，最も良質の膜が得られるプラズマ-基板間距離が存在することになる。これは，第4章のFigs. 4.6(a), (b) (p. 124)と

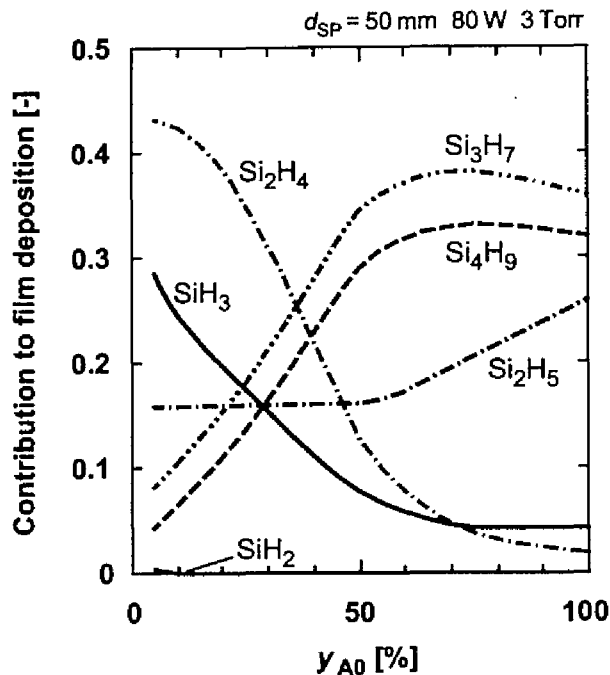


Fig. 5.13: Change in contribution of each film precursor with the initial silane fraction ( $20 \text{ cm}^3/\text{min}$ ,  $50 \text{ mm}$  separation).

Fig. 4.7 (p. 126) に示した実験結果<sup>5)</sup> とよく一致している。

また、 $\text{SiH}_2$  の寄与の変化に比べて、重合ラジカルの寄与は原料シラン分率に大きく影響され、原料シラン分率が高いほど重合ラジカルの成膜への寄与は顕著になることが示されている。このため、原料シラン分率が高いほど、プラズマ-基板間距離が大きい領域での膜質の低下が著しく、その結果、最適な膜質が得られるプラズマ-基板間距離は小さくなると予想される。また、最適点における膜質は原料シラン分率が高いほど低下すると考えられる。これは、第4章の Fig. 4.11 (p. 134) に示した実験結果<sup>5)</sup> とよく一致している。

Fig. 5.13 に、プラズマ-基板間距離を  $50 \text{ mm}$  に固定して求めた原料シラン分率と成膜前駆体組成の関係を示す。水素希釈により  $\text{SiH}_3$  ラジカルの寄与が増大することが明瞭に示されている。この結果、水素希釈による膜質の改善が可能となり、第4章の Fig. 4.12 (p. 135) などに示した原料の水素希釈に

よって膜質が向上するという実験結果とよく一致している。また、Fig. 5.13 からわかるように、シラン分率が大きい場合、すなわち添加水素の割合が少ない場合には、成膜前駆体組成に与える水素希釈の効果は小さい。Okamoto *et al.* らの実験でも、シラン分率 25% 以上では、得られる製品膜質は純シラン原料の場合と大きく変わらないことが報告されており、水素希釈によって成膜前駆体組成の改善を図る場合には、シラン分率 25~50% 程度以下まで水素を添加する必要があるといえる。また、シラン分圧が高いほど、重合ラジカルの寄与が非常に大きくなることがわかる。純シランを原料とする場合には、この重合ラジカルの増加を防ぐために供給電力を下げ、シラン反応率を低い条件に保つ必要がある。

以上のように、本章の数値シミュレーションの結果は、第 4 章で示した

- 原料シランを水素で希釈するほど良質の膜が得られる
- あるプラズマ-基板間距離において膜質が最良となる
- 原料を水素で希釈すると最適なプラズマ-基板間距離が小さくなる

といった実験事実をよく表現している。

## 5.5 結論

高周波シランプラズマからの a-Si:H 成膜について、化学反応の数値シミュレーションを行った。水素希釈ならびにプラズマと基板の分離が成膜前駆体組成に与える影響について検討した結果、以下の結論が得られた。

1. シランの分解は主に水素ラジカルによって起こる。特に水素希釈条件下では、プラズマ反応によるシランの分解速度は無視小となる。水素ラジカルによるシランの分解は、シランの直接分解よりも  $\text{SiH}_3$  生成に選択的であるため、原料シランを水素で希釈することによって、成膜前駆体中の  $\text{SiH}_3$  ラジカルの割合が増加する。

2. 重合ラジカルの成膜への寄与は 10~60% に及ぶ。重合は、 $\text{SiH}_2$  ラジカルのシランへの挿入により始まり、 $\text{SiH}_3$  の付加または  $\text{SiH}_2$  の挿入により進む。このため、水素希釈によって、 $\text{SiH}_2$  ラジカルを水素分子と反応させシランに還元してやれば、重合を抑制することができる。
3. 基板をプラズマから離しておく場合、ある程度の距離までは、高活性ラジカルの消失による成膜前駆体組成の改善が期待されるが、プラズマ-基板間距離が大きすぎると、重合ラジカルの寄与が増大し、得られる膜質は低下する。

たとえ、光 CVD やリモートプラズマなどの方法で、シランから  $\text{SiH}_3$  を選択的に発生させることができても、 $\text{SiH}_3$  の不均化反応という 2 次的な反応によって、 $\text{SiH}_2$  が生じてしまう。 $\text{SiH}_2$  がシランと反応して高次種を形成するのを防ぐために、水素を添加することが望ましい。また、水素希釈の有無に関わらず、基板をプラズマから離れた方が、高活性ラジカルの成膜による膜質の低下を避けることができる。



## 5.6 記号説明

$C$	molar concentration	[mol/m <sup>3</sup> ]
$C_k$	molar concentration of the specie $k$	[mol/m <sup>3</sup> ]
$C_e$	molar concentration of electron in the plasma	[mol/m <sup>3</sup> ]
$C_{f,k}$	molar concentration of the specie $k$ in the feed gas (at the pressure and temperature in the reactor)	[mol/m <sup>3</sup> ]
$C_{w,k}$	molar concentration of the specie $k$ at the reactor wall	[mol/m <sup>3</sup> ]
$d_{SP}$	plasma-substrate distance	[m]
$D_k$	diffusivity of the specie $k$	[m <sup>2</sup> /s]
$i$	index of reactions	
$k$	index of species	
$k_e$	rate constant of silane decomposition by electron impacts	[s <sup>-1</sup> ]
$k_p$	rate constant of polymerization of DUST	[s <sup>-1</sup> ]
$k_{S,k}$	surface consumption reaction rate constant of the specie $k$	[m/s]
$m/e$	mass number	
$M_k$	molecular weight of the specie $k$	[kg/mol]
$r_{k,i}$	generation rate of the specie $k$ in the reaction $i$	[mol/(m <sup>3</sup> ·s)]
$r_G$	growth rate of the film	[m/s]
$R$	gas constant	[J/(mol·K)]
$R_H(H_2)$	integrated generation rate of hydrogen radical in the plasma decomposition of hydrogen	[mol/s]
$R_H(SiH_4)$	integrated generation rate of hydrogen radical in the plasma decomposition of silane	[mol/s]
$R_{SiH_3}(e)$	integrated generation rate of SiH <sub>3</sub> radical in the plasma reactions	[mol/s]
$R_{SiH_3}(H)$	integrated generation rate of SiH <sub>3</sub> radical in the reactions of hydrogen radical	[mol/s]

$R_{\text{tot}}$	reaction rate integrated over the whole region of the reactor	[mol/s]
$R_w$	inner radius of the reactor cylinder	[m]
$r_{S,k,i}$	consumption rate of the specie $k$ in the surface reaction $i$ at the substrates	[mol/(m <sup>2</sup> -s)]
$r_{W,k,i}$	consumption rate of the specie $k$ in the surface reaction $i$ at the reactor wall	[mol/(m <sup>2</sup> -s)]
$t$	time	[s]
$T$	temperature	[K]
$v_z$	gas velocity in the $z$ -direction	[m/s]
$x_A$	conversion of silane	[-]
$y_{A0}$	initial fraction of silane in the feed gas	[-]
$z$	axial distance from the reactor inlet	[m]
$z_L$	length of the reactor	[m]

*Greek letters*

$\eta_k$	sticking coefficient of the specie $k$	[-]
$\lambda$	radical mass transfer parameter	[-]
$\theta$	area ration of the substrate surface to the reactor cross section	[-]

*Subscripts*

A	silane
f	feed gas
H <sub>2</sub>	hydrogen
$i$	index of reactions
$k$	index of species
S	substrate or surface
tot	all over the reactor
w	reactor wall

## 5.7 引用文献

- 1) C. C. Tsai, J. C. Knights, G. Chang and B. Wacker: J. Appl. Phys. **59** (1986) 2998.
- 2) N. Itabashi, N. Nishiwaki, M. Magane, S. Naito, T. Goto, A. Matsuda, C. Yamada and E. Hirota: Jpn. J. Appl. Phys. **29** (1990) L505.
- 3) M. J. McCaughey and M. J. Kushner: J. Appl. Phys. **65** (1989) 186.
- 4) A. Matsuda and K. Tanaka: J. Appl. Phys. **60** (1986) 2351.
- 5) M. Kawase, T. Masuda, M. Nagashima, T. Maki, Y. Miyamoto and K. Hashimoto: Jpn. J. Appl. Phys. **33** (1994) 3830.
- 6) J. Shirafuji, S. Nagata and M. Kuwagaki: Jpn. J. Appl. Phys. **25** (1986) 336.
- 7) C. C. Tsai, G. B. Anderson, R. Thompson and B. Wacker: J. Non-Cryst. Solids **114** (1989) 151.
- 8) S. Okamoto, Y. Hishikawa and S. Tsuda: Jpn. J. Appl. Phys. **35** (1996) 26.
- 9) Ratnabali Banerjee, S. N. Sharma, S. Chattopadhyay, A. K. Batabyal, and A. K. Barua: J. Appl. Phys. **74** (1993) 4540.
- 10) S. Veprek, O. Ambacher, W. Rieger, K. Schopper and M. G. J. Veprek-Heijman: Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **297** (1993) 13.
- 11) M. Coltrin, R. J. Kee and J. A. Miller: J. Electrochem. Soc. **133** (1986) 1206.
- 12) Y. Matsui, A. Yuuki, N. Morita and K. Tachibana: Jpn. J. Appl. Phys. **26** (1987) 1575.
- 13) A. Gallagher: J. Appl. Phys. **63** (1988) 2406.
- 14) P. A. Longeway, R. D. Estes and H. A. Weakliem: J. Phys. Chem. **88** (1984) 73.
- 15) P. A. Longeway, H. A. Weakliem and R. D. Estes: J. Phys. Chem. **88** (1984) 3282.
- 16) T. Shirafuji, K. Tachibana and Y. Matsui: Jpn. J. Appl. Phys. **34** (1995) 4239.
- 17) A. Yuuki, T. Kawahara and Y. Matsui: Kagaku Kogaku Ronbunshu **17** (1991) 758 [in Japanese].
- 18) F. J. Kampas: *Semiconductors and Semimetals*, ed. J. I. Pankove (Academic, Orlando, 1984), Vol. 21A, p. 153.
- 19) J. I. Delcroix: *Gas-Phase Chemical Physics Database*, Pt. A-C (Elsevier, Amsterdam, 1988).
- 20) M. J. Kushner: J. Appl. Phys. **63** (1988) 2532.

- 21) K. Tachibana, M. Nishida, H. Harima and Y. Urano: *J. Phys. D* **17** (1984) 1727.
- 22) A. Yuuki, Y. Matsui and K. Tachibana: *Jpn. J. Appl. Phys.* **26** (1987) 747.
- 23) E. R. Austin and F. W. Lampe: *J. Phys. Chem.* **81** (1977) 1134.
- 24) D. Mihelcic, V. Schubert, R. N. Schindler and P. Potzinger: *J. Phys. Chem.* **81** (1977) 1543.
- 25) P. E. Vanier, F. J. Kampas, R. R. Corderman and G. Rajeswaran: *J. Appl. Phys.* **56** (1984) 1812.
- 26) M. Coltrin, R. J. Kee and J. A. Miller: *J. Electrochem. Soc.* **131** (1984) 425.
- 27) T. L. Pollock, H. S. Sandhu, A. Jodhan and O. P. Strausz: *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 1017.
- 28) R. Becerra and R. Walsh: *J. Phys. Chem.* **91** (1987) 5765.
- 29) J. M. Jasinski and J. O. Chu: *J. Chem. Phys.* **88** (1988) 1678.
- 30) G. Inoue and M. Suzuki: *Chem. Phys. Lett.* **122** (1985) 361.
- 31) R. Robertson and A. Gallagher: *J. Appl. Phys.* **59** (1984) 3402.
- 32) J.-L. Guizot, K. Nomoto and A. Matsuda: *Surf. Sci.* **244** (1991) 22.
- 33) M. J. Kushner: *J. Appl. Phys.* **71** (1992) 4173.
- 34) A. Matsuda, K. Nomoto, Y. Takeuchi, A. Suzuki, A. Yuuki and J. Perrin: *Surf. Sci.* **227** (1990) 50.
- 35) K. Tachibana, T. Okuyama, H. Harima and Y. Urano: *Proc. 7th Int. Symp. Plasma Chem.*, Eindhoven, 1985 (*Int. Union Pure Appl. Chem.*, 1985), p. 588.
- 36) G. Nolet: *J. Electrochem. Soc.* **122** (1975) 1030.
- 37) H. Nomura, A. Kono and T. Goto: *Jpn. J. Appl. Phys.* **33** (1994) 4165.
- 38) H. Nomura, A. Kono and T. Goto: *Jpn. J. Appl. Phys.* **34** (1995) 307.
- 39) M. J. Kushner: *J. Appl. Phys.* **62** (1987) 2803.
- 40) P. Ho, M. E. Coltrin, J. S. Binkley and C. F. Melius: *J. Phys. Chem.* **90** (1986) 3399.
- 41) J. R. Doyle, D. A. Doughty and A. Gallagher: *J. Appl. Phys.* **68** (1990) 4375.
- 42) R. C. Ross and J. Jaklik, Jr.: *J. Appl. Phys.* **55** (1984) 3785.

# 総論

第 I 編では、シランからの熱 CVD 反応について研究を行った。第 1 章で、水素希釈シランからの多結晶シリコンの成膜速度を、基板温度 973–1173 K の条件下で二重管型ロッドリアクターを用いて測定した。CVD 反応は高速な反応であり、高温では系が拡散律速となりやすい。本研究では、ガスの線速度を十分大きく設定できる反応器を設計することにより、物質移動が律速とならないようにした。また、装置の工夫に加えて、さらに装置内の物質移動を考慮した数値シミュレーションを行うことにより、測定データ中に含まれる物質移動の影響を除去するようにした。成膜速度分布の実験値と計算値とをフィッティングすることによって、みかけの成長反応速度定数を推算した。水素ガスをキャリアとして用いるとともに、気相の温度を低く保つことにより、気相熱分解の総括反応速度を抑制し、表面熱分解反応速度を測定した。このようにして、シランからの多結晶シリコンインゴット製造条件である全圧 1 atm、基板温度 1073–1173 K、シランモル分率 2% 以下、高水素濃度領域でのシランからの多結晶シリコン成長の表面反応速度定数を定式化した。

第 2 章では、原料にヘリウムガスを添加し、水素濃度が多結晶シリコンの成膜速度に与える影響を測定した。第 1 章と同様の解析により、反応速度定数を求め、水素ガスの存在によって、熱分解が阻害を受けること、ならびに阻害が高温ほど顕著であることを見出した。この温度依存性は、水素が吸着のような物理的な機構によって阻害を引き起こすのではなく、化学的な反応に

よって阻害を起こすことを示唆している。これらの知見を基に、実験データを定量的に説明できる水素の反応阻害効果も考慮した表面反応機構を提出し、総括反応速度式とそこに含まれる速度パラメータを決定した。また、気相熱分解と表面熱分解という2つの熱分解経路の速度を定量的に検証し、本研究の実験条件では、表面熱分解が支配的であることを証明するとともに、従来考えられていた以上に表面熱分解の寄与は大きく、多くの条件下で表面熱分解が無視できないことを示した。

第3章では、第1章で得られた成膜速度がどの程度物質移動に影響されていたのかを明らかにするために、物質移動を考慮しないモデルでの数値解析を行った。その結果、物質移動は最大90%程度の影響を成膜速度に与えており、高温の熱CVD反応の速度解析には、数値シミュレーションの併用が不可欠であることを示した。また、これらのモデルを含む3種の数値モデル(Navier-Stokesモデル・単純層流モデル・境界膜モデル)を提出して、比較を行った結果、本研究で用いた装置では、流れ方向の温度分布・流速分布の発達を無視した近似モデルを用いても、十分な精度の数値解析が可能であることを示された。

第2編では、プラズマCVD法によるシランからの水素化アモルファスシリコン(a-Si:H)の製造反応について研究を行った。第4章で、実際に、水素希釈シランの高周波プラズマを用いて、a-Si:H膜を作製し、プラズマ-基板分離と基板温度、原料の水素希釈が製品の膜質に与える影響を検討した。結果は以下のようにまとめられる。

1. 良質のa-Si:H膜を得るのに最適なプラズマ-基板間距離が存在することがわかった。最適なプラズマ-基板間距離で作製したa-Si:H膜は、光導電率  $10^{-4} \sim 10^{-3}$  S/cm, 光感度  $10^4 \sim 10^7$  という非常に良好な特性を示した。
2. プラズマ外で成膜を行う場合でも、基板温度を上げることにより、得られるa-Si:H膜の特性が向上した。プラズマ-基板間距離が大きいほど、良質のa-Si:H膜を得るために、より高い基板温度が必要となるこ

とが示された。

3. 微結晶シリコン ( $\mu\text{c-Si:H}$ ) の生成が抑制された条件下では、水素希釈によって、 $\text{a-Si:H}$  膜の特性が改善されることが示された。

第5章では、高周波シランプラズマからの  $\text{a-Si:H}$  成膜について、化学反応の数値シミュレーションを行い、装置内の各化学種の濃度分布や素反応の速度分布ならびに実際に成膜に寄与している成膜前駆体の組成を検討した。成膜前駆体組成を考えることにより、従来行われていたような外部的な製造条件と最終的な膜質との相関の間を埋めることができ、第4章で得られた実験結果をうまく説明することができた。結果をまとめると以下ようになる。

1. シランの分解は主に水素ラジカルによって起こる。特に水素希釈条件下では、プラズマ反応によるシランの分解速度は無視小となる。水素ラジカルによるシランの分解は、シランの直接分解よりも  $\text{SiH}_3$  生成に選択的であるため、原料シランを水素で希釈することによって、成膜前駆体中の  $\text{SiH}_3$  ラジカルの割合が増加する。
2. 重合ラジカルの成膜への寄与は 10~60% に及ぶ。重合は、 $\text{SiH}_2$  ラジカルのシランへの挿入により始まり、 $\text{SiH}_3$  の付加または  $\text{SiH}_2$  の挿入により進む。このため、水素希釈により、 $\text{SiH}_2$  ラジカルを水素分子と反応させシランに戻すことにより、重合を抑制することができる。
3. 基板をプラズマから離して成膜を行う場合、ある程度の距離までは、高活性ラジカルの消失による成膜前駆体組成の改善が期待されるが、プラズマ-基板間距離が大きすぎると、重合ラジカルの寄与が増大し、得られる膜質は低下する。

また、数値シミュレーションは、プラズマ CVD 法  $\text{a-Si:H}$  膜の膜質改善を考える上で有用な指針を与えることができた。例えば、何らかの方法でシランから  $\text{SiH}_3$  を選択的に発生させることができて、 $\text{SiH}_3$  の不均化反応という 2 次的な反応によって、 $\text{SiH}_2$  が生じてしまうため、高活性前駆体である  $\text{SiH}_2$  を減らすとともに、気相重合を防ぎ、膜質を向上させるには、 $\text{SiH}_2$  が

シランと反応して高次種を形成するのを防ぐ必要があることが明瞭に示された。これは  $\text{SiH}_3$  を大量に発生させる場合には、水素を添加して、 $\text{SiH}_2$  の副生を抑制することが不可欠であることを示している。

CVD プロセスは、工業的に非常に重要な反応プロセスであるがゆえに、かえって応用研究が先行し、プロセスの設計・運転は経験的な法則に基づいて行われてきた。しかしながら、合理的な装置設計と操作条件の最適化には、反応工学的な解析と体系化が不可欠である。熱 CVD の速度解析においては、第 1 編に示したように、速度解析のための専用の反応器を用いて、厳密な速度解析を行う必要がある。熱 CVD 法は、これからも多くの物質の製造に用いられることと考えられ、また、従来のプロセスもより一層の合理化が求められている。本研究で用いた装置は汎用的なものではなかったが、今後は多くの熱 CVD 反応に適用できる標準的な速度解析用装置と測定方法を開発し、新たな反応に対しても迅速に対応できるようにしなければならない。また、CVD 薄膜製造プロセスにおいては、反応速度だけでなく得られる製品の質が重要な問題となるが、このような質の問題についても、製造条件と膜質という両極端の相関を行うのではなく、プロセスの中核をなす化学反応を取り出し、速度論的研究を行うことが重要である。本研究では触れられなかったが、熱 CVD 法プロセスであれば、本研究で示した手法によるシミュレーションで製品膜質の予測を行うことは決して不可能ではない。プラズマ CVD プロセスについては、熱 CVD プロセスに比べてかなり複雑な機構となっており、第 2 編で示したように既存のデータを用いても製造プロセスの最適化に有用な知見を得ることができるが、より完全なシミュレーションならびに現象の理解のためには、基礎データの充実が望まれる。特にシリコンは、これからも電子産業の中心材料であり続けると考えられることから、シランを中心とする素反応や化学種のデータの充実が強く望まれる。



# 謝辞

本論文を締めくくるにあたり、私を研究者の道にお導きくださり、また本論文研究遂行にあたっては御懇篤な御指導と毎日の叱咤激励を賜りました京都大学大学院工学研究科化学工学専攻 教授 橋本 健治 先生に心より感謝いたします。研究中ならびに論文をまとめるにあたり、多くの適切な御助言を賜りました 京都大学大学院工学研究科電子物性工学専攻 教授 松波 弘之 先生、同 化学工学専攻 教授 三浦 孝一 先生に深く感謝いたします。そして、未熟な私に研究というものを教え、導いてくださった増田 隆夫 助教授 に感謝いたします。

本研究の遂行にあたっては、当時化学工学教室の学生であった当麻 正明 氏、米田 哲二 氏、澤井 宏之 氏、野田 厚 氏、箱崎 智洋 氏、長島 正幸 氏、仲井 剛 氏、牧 泰輔 氏、奥迫 芳明 氏、山口 哲正 氏 に手助けをいただきました。ここに記して謝意を表したいと思います。

さらに、向井 紳 助手には、多岐にわたる問題に際し助けていただきました。多湖 輝興 君をはじめ研究室の他の皆さんの協力も、本論文の執筆には大きな助けとなりました。ここに謝意を表します。化学工学教室の他講座の先生方には、機器分析をはじめ、多くの御協力、御助言をいただきましたことを感謝いたします。

CVD 装置の製作などに御協力いただいた小松電子金属株式会社の 八鈕 吉文 氏、井澤 淳二 氏、プラズマ CVD 法に関する研究の一部を援助いただい

た化学工学会 CVD 工学基礎プロジェクト研究会や、同会を通じてラマン測定に御協力いただいた新日本製鐵株式會社の 宮本 靖史 氏，光導電率測定に御協力いただいた株式会社日立製作所の 轟 悟 氏，そして，プラズマ CVD プロセスの数値シミュレーションに関して貴重な御助言をいただいた京都大学大学院工学研究科電子物性工学専攻 橋 邦英 教授等，多くの方々の御助力によって本研究をまとめることができました。記して感謝いたします。

最後に，私を博士後期課程へ進学させてくれ，研究者の道へ進むことを応援してくれた両親と，常に励ましとなってくれた 妻 湊子・娘 楓 に感謝します。

河瀬 元明

## 本論文に関する著者の発表論文

1. Kenji HASHIMOTO, Kouichi MIURA, Takao MASUDA, Masaaki TOMA, Hiroyuki SAWAI and Motoaki KAWASE:  
 "Growth Kinetics of Polycrystalline Silicon from Silane by Thermal Chemical Vapor Deposition Method"  
 J. Electrochem. Soc., **137**(3), 1000-1007 (1990)
2. 橋本 健治, 三浦 孝一, 増田 隆夫, 当麻 正明, 沢井 宏之, 河瀬 元明:  
 「棒状基板型 CVD 反応器によるシランからの多結晶シリコン製造反応の速度解析」  
 化学工学論文集 **16**(3), 438-446 (1990)
3. Motoaki KAWASE, Takao MASUDA, Masayuki NAGASHIMA, Taisuke MAKI, Yasushi MIYAMOTO and Kenji HASHIMOTO:  
 "Effects of Plasma-Substrate Distance on Properties of Hydrogenated Amorphous Silicon Deposited from Hydrogen-Diluted Silane"  
 Jpn. J. Appl. Phys., **33**(7A), 3830-3836 (1994)
4. Motoaki KAWASE, Tsuyoshi NAKAI, Akimasa YAMAGUCHI, Tomohiro HAKOZAKI and Kenji HASHIMOTO:  
 "Numerical Simulation of Plasma Chemical Vapor Deposition from Silane —Effects of the Plasma-Substrate Distance and Hydrogen Dilution—"  
 Submitted to Jpn. J. Appl. Phys. (ca. 12 pages)

## 国際会議での発表

5. Kenji HASHIMOTO, Kouichi MIURA, Takao MASUDA and Motoaki KAWASE:  
 "Growth Kinetics of Polycrystalline Silicon from Silane by Thermal Chemical Vapor Deposition Method"  
 Fourth World Congress on Chemical Engineering, Karlsruhe, June, 1991, Session 4.4 - 42.