

氏名	かわせもとあき 河瀬元明
学位(専攻分野)	博士(工学)
学位記番号	論工博第3245号
学位授与の日付	平成9年3月24日
学位授与の要件	学位規則第4条第2項該当
学位論文題目	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
論文調査委員	(主査) 教授 橋本健治 教授 松波弘之 教授 三浦孝一

論文内容の要旨

本論文は、シランを原料とする化学気相成長法(CVD法)に関して、熱CVD法による多結晶シリコンの製造とプラズマCVD法によるアモルファスシリコンの製造について、反応速度ならびに成膜機構の解析を行い、成膜速度と製品膜質に影響する主要な因子を反応工学的に検討した結果をまとめたものであって、緒論の章と2編5章および総論の章よりなっている。

緒論では、熱CVD法による多結晶シリコン製造ならびにプラズマCVD法によるアモルファスシリコン製造について、既往の研究報告をまとめ、現状における問題点を明らかにするとともに、本研究の目的を述べている。

第I編では、常圧熱CVD法による多結晶シリコン製造反応に関する研究についてまとめている。第1章では、二重管型ロッドリアクターを用いてみかけの成長反応速度定数の測定を行っている。ガスの線速度を十分大きく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、さらにNavier-Stokesモデルによる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している。また、外壁を水冷し気相温度を低く保つとともに、水素雰囲気下で実験を行うことにより、気相熱分解反応を抑制し、表面熱分解反応速度のみが測定されるよう工夫している。このようにして、高温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の測定に成功している。

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長速度に与える影響を検査している。水素によって、表面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、水素が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明らかにするとともに、水素の反応阻害効果を考慮した表面反応機構と速度式を提出している。また、気相熱分解と表面熱分解の2つの反応経路の速度を定量的に検証し、表面熱分解が支配的であることを確認している。

第3章では、単純層流モデルと境界膜モデルという2つの近似モデルを提出し、Navier-Stokesモデルとの比較により、物質移動の影響を定量的に検討し、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すとともに、本研究で用いた装置では、単純層流モデル程度の近似を行っても、十分な精度の数値解析が可能であることを示している。

第Ⅱ編では、高周波プラズマ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の研究をまとめている。第4章では、シランと水素の混合ガス原料から水素化アモルファスシリコン膜を作製し、プラズマ-基板分離と基板温度、原料中の水素分率が成膜速度と製品膜質に与える影響を詳細に検討している。その結果、優れた光電特性を有する水素化アモルファスシリコン膜を得るのに、最適なプラズマ-基板間距離が存在することを明らかにし、高い光導電率と光感度を有する膜を作製することに成功している。また、同程度の膜質を得るためには、プラズマ-基板間距離が大きいほど、高い基板温度が必要となることを見出している。そして、原料水素分率を増すことによって、膜特性が改善されることを示している。

第5章では、プラズマCVD法による水素化アモルファスシリコン成膜について、物質移動と化学反応の数値シミュレーションを行っている。まず、水素の分率が高い場合には、プラズマ反応によるシランの分解は遅く、シランは主に水素ラジカルとの反応によって分解することを明らかにするとともに、原料水素分率ならびにプラズマ-基板分離によって、良質な成膜前駆体である SiH_3 ラジカルの割合が増加することを示している。また、シラン濃度が高い場合やプラズマ-基板間距離が大きい場合には、重合ラジカルの寄与が増加し、成膜速度の10-60%にも及ぶことを示している。そして、実際に成膜に寄与しているラジカルの組成の違いによって、膜質変化の実験結果を合理的に説明できることを示し、数値シミュレーションによって、外部的な製造条件と最終的な膜質との関係を明らかにできることを示している。これらの結果に基づき、水素化アモルファスシリコンの製造において、膜質の低下を避けつつ、成膜速度を増大させるためには、同時に水素を添加することが有効であると提案している。

総論では本研究で得られた成果について要約している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、化学気相成長法(CVD法)によるシランからの多結晶シリコンと水素化アモルファスシリコンの製造について、いずれも反応速度と成膜過程の解析を行い、膜質に影響する因子を検討した結果をまとめたものであり、得られた主な成果は以下のとおりである。

1. 熱CVD法による多結晶シリコンの製造に関しては、物質移動の影響を除去し、かつ気相での熱分解反応を抑制して、高温領域におけるシランの表面熱分解反応の速度を測定することに成功した。
2. 水素の存在によって表面分解反応が阻害を受け、それが高温ほど顕著であることを見出し、これらの事実に基づいて、反応機構を推定し、反応速度式を提出した。
3. 管型熱CVD反応器の挙動を表わす数値モデルとして、3種類のモデルを提出し、CVDプロセスにおける物質移動の影響を定量的に評価した。
4. アモルファスシリコン製造に関しては、良質な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、原料水素分率を増すと膜質が改善されることを実験的に明らかにした。
5. 物質移動と素反応を考慮した数値シミュレーションによって、膜形成の反応過程を推定した。その

結果、良質な膜を生じる SiH_3 ラジカルと膜質を低下させる重合ラジカルならびに高活性ラジカルの相対的な比によって、膜質が予測できることを示し、より良質な膜を製造するための指針を提出した。

以上のように、本論文はシランを原料とする 2 種類の CVD プロセスについていくつかの新しい事実を見出すとともに、成膜速度と膜質に関する定量的解析手法を提出したものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。

また、平成 9 年 2 月 24 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。