16 MOCVD反応管内での流れの可視化法の研究

日本電装(株) 基礎研究所 渥美欣也[○]、上野祥樹、服部正

Study of New Flow Visualization Technique Using TiO_2 Particles
in MOCVD Reactor

kinya Atsumi*, Yoshiki Ueno*, Tadashi Hattori*

The MOCVD technique is one of the most excellent process for the growth of III-V semiconductor epilayers. In this process, epilayer quality (i.e. thickness uniformity) is determined largely by gas-flow dynamics in the reactor. An understanding of gas-flow patterns in the reactor is necessary to obtain the good uniformity of epilayer on a large scale.

In this study, we developed a new method of generating micron sized TiO_2 particles by the 2-step reaction of TiCl_4 . Using this technique, TiO_2 particles are generated very smooth and thick. We visualized by the scattering of a laser light sheet in a vertical reactor with top inlet, and could observe stable gas-flow patterns for more than 30 minutes.

The experimental results indicate that the fine gas-flow patterns on the 2-inch diameter substrate affects the thickness uniformity strongly.

1. はじめに

MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition) は化合物半導体エピタキシャル成長法の1つであり、各供給原料ガスを基板上で熱分解して単結晶成長させる方法である。本方法は量産性に優れることから特に注目されている。しかしながら反応管内のガスの流れが成長膜の品質を大きく左右することから反応管内のガスの流れを把握することが極めて重要となる。実際には結晶成長における原料の輸送過程等はほとんど解明されていないが、最近では流れの可視化⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾や数値計算⁽⁴⁾⁽⁵⁾によって積極的に反応管内の流れを解析しようとする動きがある。従来より前者においては TiCl_4 を加水分解して TiO_2 粒子を生成し反応管内に導入するトレーサ法が用いられてきたが、 TiO_2 と H_2O の反応性が激しいため反応管内圧力を変動させたり、チタンの水酸化物が副生成物として配管内に付着し目詰まりを起こしやすいため、 TiO_2 生成量を少なくし希薄なスモーク状態でしか可視化できないといった問題点があった。著者らは、いかにしたら TiO_2 粒子を緩やかにしかも濃厚に生成させることができるか検討してきた結果、 TiCl_4 を一旦アルコキシドに変化させさらにそれを反応管上部で加水分解し TiO_2 粒子に変える2段階反応を用いると、上記問題点を解決でき鮮明な流れを撮影できることを見出した。その結果基板上の微妙な流れが把握でき、これが結晶膜の膜厚分布に影響していることが明らかとなった。

* NIPPONDENSO CO., LTD. RESEARCH LAB. NISSINCHO, AICHI-GUN, AICHI, JAPAN.

2. 実験装置

テーパ付き円筒型反応管の例を図1に示す。原料ガスは H_2 をキャリアガスとして AsH_3 (アルシン)や TMG (トリメチルガリウム)等を1/4インチのガス配管を通して導入するが、原料ガスの占める割合は微量なため H_2 ガスだけの流れとして考えればよい。

導入する H_2 ガス流量は1~5slmである。通常反応管内は1~0.1気圧程度で行われている。グラファイト製のサセプタは高周波により加熱されその上にGaAs基板を設置し、約700℃程度で結晶成長させる。今回反応管径 $\phi 100mm$ 、サセプタ径 $\phi 80mm$ のものを例にとり可視化した。この時の無次元項を表1に示す。MOCVDではガス導入口を代表径にとるとレイノルズ数は50程度と小さく、クヌーセン数、マッハ数とも小さいことから非圧縮性の粘性流体として扱ってよいことがわかる。また温度差によって生じる浮力と慣性力の比(グラスホフ数/レイノルズ数²)もこの場合小さく強制対流的流れになっていることがわかる。

Fig.1 Vertical MOCVD reactor

Table.1 Gas-flow condition

Dimensionless number	20 Torr 700°C	Limit value	Condition
$Re = \frac{\rho u d}{\mu}$	1~50	<2000	Laminar flow
$Kn = \frac{\lambda}{d}$	7×10^{-4}	<0.01	Viscous flow
$M = \frac{u}{c}$	1.5×10^{-2}	<<1	Incompressible
$\frac{Gr}{Re^2} = \frac{\rho \beta \Delta T}{\mu^2}$	2×10^{-4}	<<1	Forced convection

今回反応管内の流れを可視化するためにあたり、サセプタ上の流れを詳細に検討するため実物の2倍のスケールの矩形の亚克力製モデルチャンバを製作した。無次元項はレイノルズ数を一致させ大気圧下で行った。例えば図1に示すような状態(ガス導入口1slm, 20Torr)を大気圧で2倍スケールのモデルチャンバにてレイノルズ数を一致させると流速は約50mm/sec程度の極めて遅い流れとなる。サセプタとガスの温度差に関しては Gr/Re^2 を一定とし温度差 ΔT を見積もると非常に小さい(0.01℃以下)ためサセプタの温度は常温とした。

Fig.2 Experimental apparatus for flow visualization

今回製作した可視化実験装置を図2に示す。本装置の特徴は TiO_2 の生成方法にある。これはエタノール蒸気を含んだキャリア N_2 を $TiCl_4$ 液体界面で接触させ、まずチタンのエトキシド($Ti(OCH_2CH_3)_4$;無色)を生成する。次にモデルチャンバ上に設置したセラミックハニカム(アルミナ製)中を通す。セラミックハニカムは多孔性であるため水分を吸着しており、この水でエトキシドが加水分解され TiO_2 が生成する。このような反応過程をとると TiO_2 の生成が緩やかに進行し、しかも濃厚な煙を長時間安定して発生させることができるため鮮明な流れを観察することができる。可視化においては、He-Neレーザをシート状に広げ流れの断面を観察した。なおセラミックハニカムは整流格子の役目も果たしている。

3. 実験結果

可視化写真の例を図3に示す。ガスが反応管内に導入されてサセプタに衝突し渦ができる瞬間(a)、サセプタ上の流れが剥離してきて盛り上がる状態(b)、ガスが反応管内に拡散していく状態(c)、加水分解が不足すると流束の内部まで反応ができずに TiO_2 が生成できない状態(d)等を観察することができた。

Fig.3 Examples of flow visualization
 (a) Collision with the susceptor(or the substrate)
 (b) Separation on the susceptor(or the substrate)
 (c) Diffusion in the reactor
 (d) Lack of hydrolysis

図3(b)の流れについて考察すると、まず基板上に導入されたガスはサセプタエッジ下部にて剥離が起こり、それがサセプタ上へ移動し力のバランスによりその位置で保たれているように観測される。この流れの剥離が起こる要因としては、サセプタエッジの形状、反応管とサセプタの距離及びガス流量(流速)が考えられる。

実際にガス導入量1slm、圧力20Torrにて2インチ基板上にエピタキシャル成長した膜の膜厚分布とその時の状態を示した可視化写真を比較すると、膜厚が厚くなっている位置と基板上で流れが剥離して盛り上がっている位置とが一致している(図4、5)。

そしてこの位置は導入ガス流量を増大していくと基板の外周方向へ移動して行く。図6は、ガス導入流量に対応したレイノルズ数と剥離した盛り上がり部間の距離の関係を示したものである。基板外径以上に盛り上がり部を移動させるためには、3倍以上（この場合では3slm以上）のガスを導入してやればよい事がわかる。図5、7は、ガス導入流量3slm, 圧力100Torrにてエピタキシャル成長したときの膜厚分布とその時の可視化写真である。膜厚分布は、2インチ基板上で±5%と初期の±35%に比較して大変向上している。なお実際の成長において、ガス導入量1slmでは圧力20Torr, 3slmでは圧力100Torrとしたのは浮力と慣性力の比 Gr/Re^2 をほぼ同一の値にするためである（図5）。

Fig.4 Photo 1(20Torr, 1slm)

Fig.7 Photo 2(100Torr, 3slm)

Fig.5 Radial thickness uniformity

Fig.6 Relationship between Re number (gas velocity) and distance of separation in the model chamber (two times scale of the reactor)

4. まとめ

- ① TiO_2 粒子を用いた注入トレーサ法にて、低流速領域の可視化を行った。
- この様な領域での可視化で注意すべき点としては、1) スモークの圧力変動
2) 副生成物による配管の目詰まり 等の外乱要因を排除しないと本当の流れを観察できないということである。
- ② $TiCl_4$ の2段階反応により TiO_2 粒子を長時間安定して発生させることにより基板上の微細な流れを把握することができた。
- ③ 反応管へのガス導入量の差により、基板上で流れの剥離が起こっていることが明らかとなった。キャリアガス導入量を増大させ、これを基板の外周部へ移動させることによりエピタキシャル成長膜の膜厚均一性を向上させることができた。

参考文献

- (1) C.A.Wang et al. J.Crist.Growth 77(1986)136
- (2) D.I.Fotadis et al. J.Crist.Growth 85(1987)154
- (3) M.De Keijser et al. J.Crist.Growth 92(1988)33
- (4) C.A.Wang et al. J.Crist.Growth 96(1989)153
- (5) A.H.Dilawari et al. J.Crist.Growth 97(1989)777