化学気相成長 (Chemical Vapor Deposition: CVD) 法の基礎

関 口 敦^{*1,*2}

Fundamentals of Chemical Vapor Deposition Technologies

Atsushi SEKIGUCHI^{*1,*2}^{*1}Canon anelva corporation, 2-5-1 Kurigi, Asao-ku, Kawasaki-shi, Kanagawa 215-8550, Japan

(Received March 26, 2016, Accepted May 22, 2016)

本講座は化学気相成長 (CVD) 法の基礎に関して解説する。欠陥の少ない結晶成長や良好な被覆特性など、CVD 法を使用すると他の成膜方法では実現できない特長を得ることができる。実際にこの特長を得るためには、化学反応過程を解析し所定のプロセス条件で実施することが必要となる。本講座では CVD の定義から、この反応解析の手法と各プロセスの詳細に関して解説する。

1. はじめに

真空産業の重要な応用分野の一つとして薄膜の作製がある。本誌の講座では先に鈴木が「成膜の基礎」を解説¹⁾している。今回はこの成膜法の中の化学気相成長 (chemical vapor deposition: CVD) 法に注目し、その基礎を解説する。本講座のみで CVD 法の概略を理解していただくため、先の講座と重複する部分も多少含めた。

真空を使用して薄膜を作製する技術は日本工業規格においてドライプロセス表面処理として位置付けられており JIS H 0211:1992ドライプロセス表面処理用語²⁾にまとめられている。この中では物理蒸着 (physical vapor deposition: PVD) 法と化学蒸着法に分けていて、化学蒸着は「気相化学反応によって、基板上に膜を形成させること。化学気相成長ともいう。略称 CVD。」と定義している。本解説ではこの記載に準拠し CVD の日本語訳として昨今、化学蒸着より一般的に使用される化学気相成長を使用することにした。合わせて物理蒸着は物理気相成長を使用する。

この JIS の内容は包括的にまとめられていて実務的に有用な内容である。しかしながら CVD 法の定義に関し細部を検討すると JIS の定義は十分ではない。例えば、CVD 法を設計する場合には気相化学反応を抑制し、表面化学反応に視点を向けることが多い。JIS の「気相化学反応によって、基板上に膜を形成させること。」は微妙に適正な表現とはなっていない。この点の詳細は本文内で説明する。

CVD 法の基礎は宮崎によって解説³⁾されている。本講座では CVD 法に関して先の文献と異なった視点からその定義、特長、分類、装置構成、実務上必要な反応解析および反応制御手法などを包括的に解説する。一方、CVD 法の詳細は A. C. Jones らの編集した本⁴⁾にまとめられている。包括的な詳細情報が必要な場合はこの本を参照されることを推奨する。

2. CVD 法の定義

真空を使用した成膜方法の分類を Fig. 1 にまとめた。図中の一点鎖線内は化学反応を使用した成膜方法である。化学反応を使用した成膜方法であっても、蒸着重合法、反応性蒸着法、ガスソース分子線エピタキシ (molecular beam epitaxy: MBE) 法、反応性スパッタ法など多くの成膜方法は PVD に分類されている。これらの技術は一般的にも PVD と認識されていることに間違いはない。この視点から、JIS では CVD の定義は「気相化学反応によって、基板上に膜を形成させること。」としている点は妥当である。

しかしながら、CVD 法を設計する場合には「気相化学反応」を抑制し、表面化学反応に視点を向けることが多々ある。気相化学反応を全く使用せず表面化学反応のみで成膜する CVD 技術も存在する。この視点だけでは蒸着重合やガスソース MBE のような PVD 技術と変わることはなく JIS の定義は十分では無い。更に、3 章で説明する CVD の特長を活かすためには「気相化学反応」ではなく「表面化学反応」に注目することが多い点も付記しておく。

Fig. 1 に成膜プロセスの圧力領域に関する情報を記載した。CVD 法は主として粘性流 (一部中間流) 領域の圧力下でプロセスを実施することが特徴である。化学反応を使用した PVD 法は主として分子流または中間流領域でプロセスを実施する。

このことから、「CVD 法は、原料および反応生成物の輸送を粘性流領域で行う技術を駆使した化学反応を使用した成膜方法である。」と定義することができる。但し、CVD 法であっても低圧プラズマ誘起 CVD 法のように原料導入部分は粘性流領域で制御し、成膜部分は中間流領域で実施することもあるため、PVD との厳密な区別はなかなか難しいのが実情である。

なお、CVD 法ではしばしばプリカーサー (precursor) という用語を使用する。元来、一般的な意味や JIS²⁾でも「前駆体」として定義される用語であるが CVD 法では特に原料材料自体を意味する用語として使用することが多い⁴⁾ので注意が必要である。多くの学術論文でも原料材料自体の意味で使用されている。

^{*1} キヤノンアネルバ株式会社 (〒215-8550 神奈川県川崎市麻生区栗木 2-5-1)

^{*2} 現: 工学院大学 (八王子) 講師
(〒192-0015 東京都八王子市中野町2665-1)

Fig. 1 真空を使用した成膜方法の分類. 一点鎖線内は化学反応を使用した成膜方法である. また粘性流領域で成膜する手法の範囲を記載している. 化学気相成長法は原料および反応生成物の輸送を粘性流領域で行う技術を駆使した化学反応を使用した成膜方法である.

Table 1 CVD の特長. その理由と応用分野.

項番	CVD の特長	理 由	応 用 分 野
1	欠陥の少ない結晶成長ができる	化学反応を利用	化合物半導体の結晶成長 (β -水素解離反応)
2	欠陥の少ないアモルファス膜を作製できる	原料の化学構造を利用 化学反応を利用	太陽電池, TFT 用 a-Si:H 膜 (H 終端で欠陥を無くす)
3	オートドーピングが可能	原料が気体である 原料の化学構造を利用	$\text{SiH}_4 + \text{PH}_3$ で P ドープ a-Si:H 膜ができる (ドーピング量を気体流量で制御可能)
4	微細な凹凸形状へ被覆特性良く成膜できる 被覆特性を制御することができる	原料が気体である 表面化学反応を利用	TEOS-CVD Cu-, Barrier- などの Metal-CVD
5	準安定状態の膜ができる	励起状態反応を利用	ダイヤモンド膜, カーボンナノチューブ
6	下地に依存した膜の作製が可能	化学反応を利用 初期核成長を制御	W, Al などの選択 CVD 化合物半導体のエビ成長

3. CVD 法の特長と応用分野

CVD の特長を **Table 1** にまとめた. 一般的に薄膜の作製を検討する際, 真空蒸着やスパッタリングのような PVD 法で成膜できる場合はこの手法を採用する. あえて CVD 法を採用するメリットは少ない. CVD 法は原料や反応生成物の毒性, 爆発性などの安全性対策や排気ガス処理などの対策が必要となるからである. しかしながら, 下記の非常に優れた特長を持っているため PVD 法では実現できない特性が有り重要な成膜手法として認知されている.

3.1 欠陥の少ない結晶成長

まず, 「欠陥の少ない結晶成長ができる」ことがある. この特長は β -水素解離 (β -hydride elimination) などの化学反応を利用することで低温成膜を可能とし, 不純物の混入を避け, 純度の高い結晶成長を実現することができる^{5,6)}. これは化学反応を有効的に利用することで実現することができ

る特長である. この特長を利用した CVD 法は化合物半導体の結晶成長などに応用されている. この応用は主に熱 CVD 法によって実現できる.

3.2 欠陥の少ないアモルファス膜の作製

上記の内容に近いが「欠陥の少ないアモルファス膜を作製できる」点がある. 通常, 結晶を崩してアモルファス構造を作製した場合, その構造の中に非結合電子が残ってしまう. この非結合電子は欠陥として膜特性に悪影響を与える. 例えば太陽電池などへ応用する場合, キャリアの失活に繋がる. シラン (SiH_4) を原料として水素化アモルファスシリコン (a-Si:H) 膜を作製する場合, 水素化することによって非結合終端の混入を極力少なくし, アモルファス構造であっても欠陥の少ない膜を作製することが可能である. これは, 原料分子の化学構造を活かして成膜することによって実現できる性能である. PVD 法では, アモルファス構造の中に非結合終端が残ってしまうため性能の良い膜を成膜することができ

ない。この特長は太陽電池や薄膜トランジスタ (thin film transistor: TFT) 用の水素化アモルファス Si (a-Si:H) 膜の成膜に利用されている⁷⁾。この応用は主にプラズマ誘起 CVD 法によって実現できる。

3.3 オートドーピングが可能

さらにオートドーピングが可能である特長がある。先の a-Si:H 膜の作製プロセスにおいて、原料の SiH₄ ガスに少量のホスフィン (PH₃) ガスを添加するとリンドーパの a-Si:H 膜を作製することができる。同様にジボラン (B₂H₆) ガスを添加するとホウ素ドーパの a-Si:H 膜を作製することが可能である。このような技術手法をオートドーピングと呼んでいる。

このように CVD 法は気体を原料としているため、ドーピングが必要な場合にはそのドーピング材料を含んだ気体原料を混入させることで実現することが可能である。更に、原料の流量比を変えることでドーピング材料の混入濃度を制御し、ドーピング濃度を容易に制御できる特長がある。この特長を利用すると I 型半導体に加えて P 型、N 型の半導体積層膜を容易に作製することができ、機能素子の製造に有用である。

3.4 微細な凹凸形状へも良好な被覆特性

また、微細な凹凸形状へ被覆 (カバレッジ) 特性良く成膜できる特長がある。その被覆性能は化学反応を適正化することで制御可能である。この特長は原料が気体であることと表面化学反応を利用することで実現できる。この手法はテトラエチルオルトシリケート (tetraethyl orthosilicate: TEOS) を原料とした絶縁膜の埋め込み成膜^{8,9)}、被覆特性重視の金属膜の成膜などに応用されている¹⁰⁾。

3.5 準安定状態の材料作製

プラズマ、光反応、電子照射を利用した成膜では、励起状態反応を使用しているため、ダイヤモンド^{11,12)}、カーボンナノチューブなどの準安定状態の膜を作製することが可能である。この応用は当然ながら熱 CVD 法では不可能で、プラズマ誘起 CVD 法や光 CVD 法などによって実現できる。

3.6 下地に依存した成膜

更に、成膜初期の核発生と成長を制御することで下地の材質や結晶構造を反映した成膜を実現することが可能である。例えば絶縁材料部上には成膜されず、金属上にはのみ W や Al 膜を成膜することができる選択 CVD^{13,14)}法がある。また、下地の結晶構造を反映した化合物半導体のエピタキシャル成長¹⁵⁾も実現できる。これらの性能は主に表面化学反応を適切に制御することによって実現できる。

4. CVD 法の分類と装置の構造

次に CVD 法の分類に関して説明する。Fig. 1 に示したように CVD 法は化学反応を誘起する方法、プロセスの圧力領域、原料の種類、成膜の形状などで分けることができる。

4.1 化学反応を誘起する手法による分類

CVD の化学反応は熱、プラズマ、光などで誘起される。その誘起の方法を装置の構造に組み込むため、それぞれ特徴的な構造を持っている。ここでは CVD の化学反応を誘起する方法とその特徴的な構造に関して説明する。

熱反応を利用した熱 CVD 装置の構造を Fig. 2 に示した。基板はあらかじめ所定の成膜温度まで熱加熱しておく。原料気体を加熱された基板表面へ導入し、ここで化学反応を発生させて基板の表面に成膜をおこなう。(a)はホットウォール型と呼ばれる構造で、基板を加熱するためのヒーターは真空容器の外側に設置されていて、真空容器を構成している石英ガラスを通して加熱する。加熱機構が真空の外側にあるため、反応容器内の構造を簡略化することが可能で反応系を高純度に保つことができる。このため、化合物半導体のエピタキシャル成長など、純度を重視した CVD に利用されている。

Fig. 2(b)はコールドウォール型と呼ばれる構造で、基板を加熱するヒーターは真空容器の中に設置している。この構造の特徴は、成膜をおこなう基板およびその近傍のみを加熱するため原料の利用効率が高いことである。真空内の構造が複雑になるため、約500℃以下の低温プロセスに使用される

Fig. 2 熱 CVD 装置の構造。

(a)ホットウォール型の装置構造。基板加熱機構は真空容器の外側に設置している。

(b)コールドウォール型の装置構造。基板加熱機構は真空容器内に設置している。

ことが多い。この構造のヒーターは通常、抵抗加熱のヒーターを使用することが多いが、ハロゲンランプなどのランプ加熱を使用すると基板の急速加熱、急速冷却を実現し高速熱処理（rapid thermal process: RTP）として活用することができる。この高速熱処理は熱による副効果を抑制し、目的とする処理を効果的に実現できるため新しい可能性が期待されている。この種の装置は赤外線を使用して化学反応を誘起するが後記する光 CVD 法には分類されない。光を使用しているが化学反応はあくまで熱によって誘起されるためである。

プラズマ反応を利用したプラズマ誘起 CVD 装置の構造を Fig. 3 に示した。あらかじめ原料気体を導入した状態で基板を所定の温度に調整し、そこにプラズマを発生させて基板上に成膜をおこなう方法である。成膜の開始、終了はそれぞれプラズマの点灯および消灯でおこなわれる。

プラズマ誘起 CVD 法は単にプラズマ CVD 法とも呼ばれることが多い。またプラズマ誘起（plasma enhanced: PE または plasma assisted: PA）を略して PECVD または PACVD とも呼ばれている。JIS²⁾ではプラズマ CVD を採用している。プラズマ誘起 CVD 法は熱 CVD 法では不可能であった励起状態を経由するプロセスを実現することが可能で、ダイヤモンドなどの準安定構造の膜を成膜することや、高速成膜を実現することができる。

Fig. 3(a)は誘導結合型の装置構造を示した。プラズマ発生機構は真空容器の外側に設置した高周波コイルによる。このコイルへ高周波を印加して誘導結合型プラズマを発生させる。元々、この構造は高周波を使用して基板加熱をおこなう高周波加熱・熱 CVD 装置の構造であった。減圧プロセスの場合、印加高周波によってプラズマが発生して高速成膜が実現できたことによって、プラズマ誘起 CVD 法として利用されるようになった。

Fig. 3(b)には容量結合型の装置構造を示した。基板の対向面に高周波印加電極を設置し、ここに高周波を印加することで容量結合型プラズマを発生させる。基板側に高周波を印

加してプラズマを発生させる方法もあるが、この場合、基板にイオンが入射する。イオン入射により膜への構造ダメージが発生する場合は、Fig. 3(b)のように対向電極側に印加する構造（アノードカップルと呼ぶ）を採用する。一方、イオン入射で膜の密度向上を実現したり、成膜時にエッチングを併用して成膜形状を改善したりする場合など基板へのイオン入射を積極的に利用する場合は基板側電極に高周波を印加する構造（カソードカップルと呼ぶ）を採用する。

プラズマを誘起する電力の周波数として直流または 50, 60 Hz の商用交流周波数を使用した場合には基板表面に成膜した膜物性の影響を受けやすい。例えば絶縁体を成膜する場合、基板上のみならず電極の一部に絶縁体が成膜されてしまう。このため、放電が片寄るなど不安定となり、ひどい場合は放電が停止してしまう。高周波を使用してプラズマを誘起するとこれらの膜の影響を小さくすることが可能である。このため、高周波を使用してプラズマを誘起する方法が多く採用されている。

光反応を利用した光（photo）CVD 装置の構造を Fig. 4 に示した。(a)はランプ型の装置構造である。主に紫外線ランプ（低圧水銀ランプを使用することが多い）を使用して原料気体および基板表面を励起して化学反応を誘起する。ランプはプロセス容器の外側（大気側）に設置して光学窓を通して光をプロセス容器内へ導入する。ここでしばしば、光学窓のプロセス容器内側に成膜が生じ、窓が曇ってしまう問題が発生する。この問題を抑制するために光学窓の内面をパージ気体で保護する工夫を組み込んでいる。光 CVD 法はプラズマを使用しないため、荷電粒子による膜ダメージを防止することができる。高品質な膜を励起状態プロセスを使用して成膜する場合にこの光 CVD 法が採用される。

Fig. 4(b)はレーザー型の光 CVD 装置の構造を示した。レーザーを使用して原料気体を励起して化学反応を誘起する。使用するレーザーは原料気体を振動励起する炭酸ガスレーザーを使用することもあるが、エキシマレーザーなどの

(a)

(b)

Fig. 3 プラズマ誘起 CVD 装置の構造。

- (a)誘導結合型の装置構造。プラズマ発生機構は真空容器の外側に設置した高周波コイルによる。このコイルへ高周波を印加して誘導結合型プラズマを発生させる。
- (b)容量結合型の装置構造。基板の対向面に高周波印加電極を設置し、ここに高周波を印加することで容量結合型プラズマを発生させる。

(a)

(b)

Fig. 4 光 CVD 装置の構造.

- (a) ランプ型の装置構造. 主に紫外線ランプを使用して原料気体および基板表面を励起して化学反応を誘起する.
 (b) レーザー型の装置構造. レーザーを使用して原料気体を励起して化学反応を誘起する.

紫外線レーザーを使用して電子励起させる場合が多い. この方式もランプ型と同様に光学窓の内面の曇りが問題となる. 更に高出力レーザーを使用するため光学窓自身へのダメージが問題となる場合がある. これらを抑制するために窓の内面パージや, 光学窓のプリュスター角への傾斜などの工夫を組み込むことが多い. プリュスター角へ傾斜すると入射する p 偏光の光の反射を抑制することができる.

レーザー型の光 CVD 法として, 基板上にレーザー光を集光してレーザー光をスキャンすることにより, 基板上へ直接, 目的のパターンを形成する成膜を実現することが可能である. このように直接パターン形成する方法は光学マスクの欠陥を修復するマスクリペアとして利用されている.

以上のように CVD を化学反応を誘起する手法で分類して説明した. CVD 反応は上記の方法のみならず, 気体を活性化した中間体を使用したラジカル CVD 法, 触媒反応を使用した触媒 CVD 法などの手法も工夫されている.

4.2 プロセス圧力による分類

真空を利用した成膜方法には含まれないが大気圧下で CVD をおこなう大気圧 (atmospheric pressure: AP) CVD 法 (APCVD 法) があり Fig. 1 の中に記載した. このような大気圧 CVD 法では真空排気をおこなう必要が無いので真空ポンプを組み込んだ排気系は必要ない.

しかしながら大気圧下では成膜基板の表面近傍に気体の対流層 (境界膜) が生じ, この境界膜中の原料気体の拡散, 反応生成物の拡散が問題となる. (Fig. 11 の領域 C) このような拡散の影響を少なくするために減圧 (low pressure: LP) CVD 法が開発された. 減圧 CVD 法は LPCVD 法とも呼ばれている. 減圧 CVD 法はプロセスを真空 (減圧) 下で実施するために真空ポンプを組み込んだ排気系が必要になる. Fig. 2 (a), (b) に示した装置は減圧 CVD の装置である.

4.3 原料の種類による分類

原料として有機金属 (metal organic: MO) 化合物や有機金属錯体を使用して CVD を行う方法を有機金属 CVD 法または MOCVD 法と言う.

また, 塩化物を原料とした CVD 法は塩化物 CVD 法と呼

ぶことがある.

4.4 下地選択性による分類

CVD は 3.6 項で説明したように下地の材質に依存した成膜を行うことが可能である. 例えば, 金属上のみ成膜して絶縁材料上には成膜されないように制御することが可能である. このような CVD 法は選択 CVD (selective-CVD) 法と呼ばれている. 下地の所定の性質のところのみ選択的に成膜するため, この名称となった.

一方, 下地材料に依存せず均一に成膜する方法はブランクット CVD (blanket-CVD) 法と呼ばれている.

4.5 原子層成長法

CVD 法の一つに分類されるが, 2 種類以上の原料気体を交互に導入・排気を繰り返し, 成膜表面に吸着した原料分子を反応させて膜化する方法を原子層成長 (atomic layer deposition: ALD) 法と呼んでいる. この用語は原子一層ずつ成長させる意味であるが, 必ず一層ずつ成膜されているわけではない系に関しても ALD 法と呼ぶことがある.

このように多種類の原料気体の導入を切り替えて行うため, ガス導入切替法, ガスフローモジュレーション法またはデジタル CVD 法と表現されることもある.

ALD 法では活性の強い 2 種類以上の原料気体をそのまま混合すると空間中で急速に反応してしまうという問題を本質的に防止できる. 各原料気体を種毎に導入・排気を交互に繰り返すことで吸着分子のみを効果的に表面反応させる巧みな手法である. これによって空間反応を除去し被覆特性の改善を実現した. 原理的には, 100% の被覆特性が実現できる.

近年, ALD 用の高速切り換えバルブの開発なども進み新しい可能性を持った量産対応の成膜技術として期待されている.

5. CVD の反応過程

CVD の反応模式図を Fig. 5 に示した. 気体の原料は気体の流れによって成膜表面まで運ばれる. 気相反応によって成膜中間種が生成し, 成膜表面で脱吸着を繰り返した後, 表面反応によって膜化する. このように多くの過程を経て実現す

る CVD に関して、どの過程が律速となっているかは CVD の特長を実現するために非常に重要である。得られる膜質特性の品質管理、求める成膜基板表面の面内分布改善などを検討するには律速過程の特定は必須である。

この一例を被覆特性で説明する。Fig. 6 に律速過程の違いと成膜形状に関する模式図を示した。(a)は成膜種の表面への物質移動律速の状態での成膜形状である。表面に入射した成膜種はすぐに膜化する(表面反応速度は十分速い)ため、成膜種の入射する頻度の大きい場所の膜厚が大きくなる。Fig. 5 の「(1)原料の供給」律速や「(3)表面への供給」律速の場合、Fig. 6(a)の成膜形状となる。通常の PVD 法による成膜はこの形状となる。

一方、Fig. 6(b)は Fig. 5 の「(6)表面での化学反応」律速状態の成膜形状である。表面反応とは成膜する表面に吸着した成膜種が化学反応を起こして膜化する反応である。通常、微細凹凸部分は温度が均一である。このことから均一な被覆特性が得られる。(但し、原料濃度による被覆特性の詳細は 7.3 で説明する。ここではこの効果は無視する。)このような

Fig. 5 CVD の反応模式図。気体の原料は気体の流れによって成膜表面まで運ばれる。気相反応によって成膜活性種が生成し、成膜表面で脱吸着を繰り返した後、表面反応によって膜化する。どの過程が律速となっているかは CVD の特長を実現するために重要である。

Fig. 6 律速過程の違いと成膜形状に関する模式図。
(a)は成膜種の表面への物質移動律速の状態での成膜形状。表面に入射する頻度の大きい場所の膜厚が大きくなる。
(b)は表面反応律速状態の成膜形状。微細凹凸部分の温度均一性から均一な被覆特性が得られる。

良好な被覆特性を得るためには CVD 法の系に関して反応解析をおこない、表面反応律速の条件で成膜することが必要となる。このための反応解析の手法とその制御の詳細は 6 および 7 章で説明する。

ここでは律速過程の把握の重要性を被覆特性の例で説明した。先に述べたように律速過程の把握とその制御は、得られる膜質特性の品質管理、求める成膜基板表面の面内分布改善など成膜全般で特性改善に必要な事項である。

6. 熱反応過程の解析の基礎

このように CVD の反応解析は CVD 法の特長を活かした成膜特性を得るために必須である。次に最も基本である熱 CVD 法で使用している熱反応過程に関して反応解析の基礎を説明する。

6.1 化学反応の方向と速さ

化学反応が「進む」と表現したときには、「反応の方向」と「反応の速さ」の概念を分離して考察する必要がある。Fig. 7 に熱反応過程に関して「反応の方向」と「反応の速さ」の概念を説明する模式図を示した。ここで原料 A および B から「生成物 C および D ができる生成系 1」と、同じく原料 A および B から「生成物 E および F ができる生成系 2」を比較する。

まず「反応の方向」に関する考察を説明する。エネルギー的には生成系 2 より生成系 1 の方が低い。このことから反応は生成系 2 より生成系 1 に向かっている。 E_{P1} , E_{P2} は反応系に対して、生成系 1 および生成系 2 が生じる時の自由エネルギー変化量である。化学反応は自由エネルギーが低くなる方向に進む。ここで自由エネルギーの変化量は、A, B, C, D, E, F の各化合物の結合エネルギー(標準生成エンタルピー)から算出することが可能である。

次に「反応の速さ」に関する考察を説明する。遷移状態は生成系 1 ができるための遷移状態 1 より、生成系 2 ができる遷移状態 2 の方が低い。このことから、生成物 1 より生

Fig. 7 熱反応過程に関して反応の方向と反応の速さの概念を説明する模式図。
原料(反応系) A および B から生成物 C および D ができる生成系 1 と、同じく原料 A および B から生成物 E および F ができる生成系 2 を比較する。
 E_{P1} , E_{P2} は反応系に対して、生成系 1 および生成系 2 が生じる時の自由エネルギー変化量である。
 E_{A1} , E_{A2} は遷移状態 1 および遷移状態 2 までの活性化エネルギーである。

成物2の方が速く生じることになる。 E_{A1} , E_{A2} は遷移状態1および遷移状態2が生じるための活性化エネルギーである。熱化学反応では活性化エネルギーを定量的に求める手法は確立されていて、アレニウス (Arrhenius) の式を利用したアレニウスプロット (Arrhenius plots) によって求めることができる。活性化エネルギーを実験的に求める方法は6.4項で説明する。

先に5章でCVD法を生かすためには「律速過程の把握」の重要性を説明した。これはCVD過程の中の化学反応の速さを把握することが含まれている。アレニウスプロットによって活性化エネルギーを実験的に求める手法はCVD法の装置およびプロセスを設計するために非常に重要な事項である。アレニウスの式のCVD反応解析への応用は7章で説明する。

6.2 反応 (成膜) 速度とインキュベーションタイム

「反応の速さ」はCVDの場合、成膜速度として確認することができる。ここでは「成膜速度」に関して、少し深く考えてみる。CVDの「反応 (成膜) 開始からの経過時間」と実際に膜として成膜された「反応 (成膜) 量」の関係をFig. 8に示した。このFig. 8の縦軸は反応 (成膜) 量であり所定の基板上に成膜された膜の重量または膜の膜厚とする。

ここで実際のCVDプロセスでは成膜の開始後、実際に成膜が始まるまで何も成膜されない時間 t_0 が存在することがある。これをインキュベーションタイム (incubation time) と呼んでいる。このインキュベーションタイムの存在は種々の理由が考えられる。その一つの例は、反応開始後に成膜種が生じても臨界核の大きさ以上まで拡大しないと膜として出現しないためである¹⁶⁾。また他の原因は、原料導入開始を反応 (成膜) 開始とした場合、原料が所定の分圧まで上昇して成膜が始まるまでに時間遅れが生じることもある。

いずれにしても、今後、反応解析に必要な反応 (成膜) 速度は、「反応 (成膜) 開始からの経過時間」からインキュベーションタイムを除いた反応 (成膜) 時間を使用して算出しなければならない。

ここで、Fig. 8の縦軸に関して補足する。ここは、得る膜

Fig. 8 反応 (成膜) 開始からの経過時間と反応 (成膜) 量の関係。

成膜が開始されるまで、インキュベーションタイム t_0 が存在する。実際の反応 (成膜) 速度は、反応 (成膜) 開始からの経過時間からインキュベーションタイムを除いた反応 (成膜) 時間で算出する。

の膜質に十分配慮して決定する必要がある。例えば膜中に空孔が混入している膜 (ポーラスと呼ばれる) の場合は、膜厚は空孔の混入量分、厚く観察される。このため、縦軸は膜厚ではなく重量を採用する。また、無視できない量の不純物が混入している場合、それを排除して定量化する工夫 (誘電体膜であれば赤外吸収の所定の結合部の吸光度など) を採用する必要がある。

6.3 反応 (成膜) 速度、反応の次数と反応速度定数

CVD過程の反応解析を解説する前に6.3および6.4項では一般的な化学反応の反応解析手法を説明する。次に7章でCVD過程への応用を説明する。

一般的な化学反応の場合の原料濃度 (原料分圧) P_c と反応速度 r の関係をFig. 9に示した。反応 (成膜) 速度が原料濃度 (原料分圧) に比例する場合 (Fig. 9の直線) は一次反応と呼ぶ。また、原料濃度 (原料分圧) の二乗に比例する場合は二次反応と呼ぶ。更にこの一次および二次のことを反応の次数と呼ぶ。

これらの関係式を下記に示した。

$$\text{一次反応} \quad r = k \cdot P_c \quad (1)$$

$$\text{二次反応} \quad r = k \cdot P_c^2 \quad (2)$$

ここで k はそれぞれの比例定数で反応速度定数と呼んでいる。一次反応は1分子で生じる反応であり、二次反応は2分子が衝突することで生じる反応である。

6.4 反応速度定数の温度依存性とアレニウスの式

熱反応過程では反応速度定数 k の絶対温度 T 依存性を下記の式で表すことができることが知られている。この式は実験結果を比較的良く表すことができる実験式でアレニウスの式と呼ばれている。

$$k = A \exp \left(-\frac{E_A}{RT} \right) \quad \text{アレニウスの式} \quad (3)$$

ここで k : 反応速度定数, A : 頻度因子 (温度に無関係な定数), R : 気体定数 (単位: $\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$), T : 絶対温度 (単位: K), E_A : 活性化エネルギー (単位: Jmol^{-1}) である。

アレニウスの式の両辺の自然対数を取ると、式は次の様に

Fig. 9 原料濃度 (原料分圧) P_c と反応速度 r の関係。

反応速度は、原料濃度に比例する場合には一次反応と呼ぶ。また、原料濃度の二乗に比例する場合は二次反応と呼ぶ。この一次および二次のことを反応の次数と呼ぶ。

Fig. 10 反応速度定数と反応速度の2種類のアレニウスプロット.

(a) 反応速度定数のアレニウスプロット. 本来のアレニウスプロットはこの形式である. 直線の傾き g から見かけの活性化エネルギー E_A を算出することができる.

(b) 反応速度のアレニウスプロット. CVD 反応解析は実務上この形式でプロットする場合が多い. 直線の傾き g から (a) と同様に見かけの活性化エネルギー E_A を算出することができる. この直線は原料分圧 P_C が変化すると並行移動する.

なる.

$$\ln(k) = -\frac{E_A}{R} \frac{1}{T} + \ln(A) \quad (4)$$

横軸に $1/T$ の値を, 縦軸に $\ln(k)$ の値をとったプロットをアレニウスプロットと呼んでいる. **Fig. 10(a)** にアレニウスプロットを示した. 所定の実験結果から得られた結果を基に, この図のようにプロットを作成して直線が描けた場合, その直線の傾き g (単位: K) から活性化エネルギー E_A を算出することができる.

$$g = -\frac{E_A}{R} \quad (5)$$

$$E_A = -g \times R \quad (6)$$

この E_A の値は **Fig. 7** の E_{A1} , E_{A2} に相当するものであるが, 実験値を求めた反応系が反応素過程であることが別の方法で立証されている場合に E_A を活性化エネルギーと呼ぶことができる. 通常の化学反応は多段階の反応素過程の連続で構成されている. E_A を活性化エネルギーと呼ぶためには, 今回のアレニウスプロットで確認した特性が多段階の中の一つの反応素過程の特性であることを別の方法で立証する必要がある. しかしながら通常の実験系では「反応素過程」であることが別の方法で立証されていない. このことを正確に表現するため「見かけの活性化エネルギー (apparent activation energy)」と呼んで区別する. たとえ「反応素過程」であることが立証されていなくとも, このように物理量として数値化しておくことは有用である.

ここで実務上, 見かけの活性化エネルギーを求める方法は次のような簡便なアレニウスプロットを作成して求めることが多く, CVD の反応解析にも下記の方法を使用する場合が多い.

Fig. 10(b) は反応速度定数のアレニウスプロットではなく

反応速度 r に対してのプロットである. この種のプロットは「反応速度に関するアレニウスプロット」と呼ばれる,

式(1)および(2)に式(3)を代入して k を消去すると,

それぞれ

$$r = P_C A \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (7)$$

$$r = P_C^2 A \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (8)$$

両辺の自然対数を取ると, 式はそれぞれ下記の様になる.

$$\ln(r) = -\frac{E_A}{R} \frac{1}{T} + \ln(A) + \ln(P_C) \quad (9)$$

$$\ln(r) = -\frac{E_A}{R} \frac{1}{T} + \ln(A) + \ln(P_C^2) \quad (10)$$

ここで原料濃度 (原料分圧) P_C を一定とした実験結果を使用してプロットした場合にはアレニウスプロットに類似して横軸に $1/T$ の値を, 縦軸に $\ln(r)$ の値をとったプロットであっても(5)(6)式から見かけの活性化エネルギー E_A を求めることが可能である.

CVD 反応解析は実務上この **Fig. 10(b)** の形式でプロットする場合が多い. 原料分圧一定下でのデータを収集すれば, わざわざ反応速度定数 k を求めてアレニウスプロットを作成する必要が無いためである.

この **Fig. 10(b)** の直線は原料分圧 P_C が変化すると平行移動することに注意が必要である. この現象を利用して律速過程の変化点を移動させることが可能で, CVD プロセスの設計に利用できる. この詳細は7.1項で説明する.

7. CVD 反応の解析とプロセス設計

前6章で熱反応の解析手法の基礎を解説した. 本章では実際の CVD 過程の反応解析手法とプロセス設計への応用に関して説明する.

CVD 反応を解析するためには, 反応 (成膜) 速度を正しく把握することが重要であり, その手法は6.2項で解説した. 次に得られた成膜速度を基にして6.4項で解説したアレニウスプロットを作成する. 実務上は, 反応速度定数まで求めることはなく **Fig. 10(b)** の反応速度に関するアレニウスプロットを作成することが多い.

7.1 実際の CVD 系のアレニウスプロット

実際の CVD 系に関するアレニウスプロットを **Fig. 11** に示した. ここには CVD 過程で確認される各律速過程の特徴が表現されている. 通常, この種のプロットを作成したときには, この中の2~3領域の組み合わせのみが確認される. 次に, **Fig. 11** に示した各領域の詳細を説明する.

領域 A および領域 B はそれぞれ反応 A 律速, 反応 B 律速の領域である. 見かけの活性化エネルギーの大きい領域 A は通常, 低温側で確認される. ここで直線の交点●の位置で律速過程が変わる.

CVD に関するプロセスの適正化の視点から補足する. このアレニウスプロットは成膜速度 (反応速度定数ではなく) に関するプロットである. **Fig. 10(b)** に示したように原料濃

Fig. 11 実際の CVD 反応系に関するアレニウスプロット．各律速過程の特徴が表現されている．

Fig. 12 粘性流領域の壁近傍の気体の流れと濃度勾配．速度境界層の長さ δ_v 、濃度境界層の長さ δ_c および境界層の厚さ δ の定義．

度を変化させると、この領域の直線は上下に並行移動して律速過程の変化点●の位置を調整することが可能である．この手法は実務上、CVD プロセスの構築の際に使用することができる．

領域 C は大気圧近傍の圧力下で CVD をおこなった際に確認される領域である．ここは基板表面の気体の流れによって生じる濃度境界層中の原料または反応生成物の拡散過程が律速となっている状態である．この状態は拡散律速と呼ばれ、この領域は直線とはならず、下に凸の曲線となることが特徴である．

次にこのような領域 C で確認される拡散過程に関し補足説明をおこなう．Fig. 12 に大気圧に近い粘性流領域の壁近傍の気体の流れの速さと濃度勾配を示した．ここで速度境界層の長さ δ_v 、濃度境界層の長さ δ_c および境界層の厚さ δ は図示したように定義される．境界層を仮想的に設定する有用性は下記に説明するが、通常の大気圧下では境界層の厚さ δ は数 mm となる．この値は気体の流速によって変化する．

成膜速度の解析に必要な原料の濃度は濃度境界層内で Fig. 12 に示したような勾配を示す．この勾配下での拡散を算出することは難しいため、図示したように仮想的に境界層を定義し、この境界層の厚さ δ 内で均一な濃度勾配を仮定して拡散速度を算出する．

境界層中の気体中の拡散係数 D は下記の式で表現される¹⁷⁾．

$$D = \frac{1}{3} \lambda \bar{C} \quad (11)$$

ここで λ : 平均自由行程、 $\bar{C}$: 気体分子の平均速度である．一定圧力下で気体の平均自由行程 λ および平均速度 $\bar{C}$ はそれぞれ絶対温度 T および絶対温度 T の平方根に比例するため、拡散係数 D は絶対温度 T の $3/2$ 乗に比例することになる．この系に関してアレニウスプロットを作成すると Fig. 11 に示したように下に凸の曲線となる．

Fig. 12 の濃度勾配は基板表面で消費される原料に関する濃度勾配を示した．ここで、反応生成物の拡散律速の場合は図示した濃度勾配に関して上下逆転した形状となるが、拡散係数の考え方は同じである．

この領域 C は大気圧近傍で成膜をおこなう CVD に関して見られる領域であり、比較的低い圧力で成膜する減圧 CVD の系では確認されない．この効果を期待して、拡散律速状態を排除するために減圧 CVD 法が採用されている．

領域 D は原料の供給律速となっている領域である．この領域は反応容器に導入する原料の流量に成膜速度が依存する領域である．このため、成膜温度に依存しない．すなわち、見かけの活性化エネルギーは 0 Jmol^{-1} となる．この特徴から、この領域であることの判定は容易である．

比較的低温で供給律速領域が確認され反応律速領域を高温・高成膜速度方向に広く確保できない場合は、原料流量不足と判断できる．この場合、原料流量を増加することで領域 D の直線を上方へシフトさせることが可能で、反応律速領域を高温・高成膜速度方向に広げることが可能となる．

領域 E は反応容器全体が高温となり、導入原料が容器の周辺部分へも成膜してしまい所定の基板表面に到達する成膜種の量が少なくなる領域である．この領域は高温になるに従って周辺部分への成膜量が増加するため、当然ながら所定の基板表面上の成膜速度が減少し、そのアレニウスプロットは上に凸の曲線となる．

以上のように CVD で見られる典型的な領域 A～E に関して説明した．先に述べたように実際の系ではこの中の 2～3 の領域の組み合わせとして現れることが多い．得られた各領域の特徴に注意し、律速過程を解析してプロセス設計へ繋げることが大切である．

7.2 表面反応の確認

先に 5 章 Fig. 6 の説明で被覆特性改善に関して表面反応律速領域で成膜することの重要性を説明した．実際の CVD 過程において反応律速領域である領域 A または領域 B が表面反応律速であることをどのように調査したら良いであろうか．

ここで先に 6.3 項で解説した反応の次数と反応速度定数に関して振り返る．実際の CVD 過程の領域 A で反応の次数の調査（原料濃度と反応速度の関係 Fig. 9 相当を調査）をするとしばしば Fig. 13 のような特性となる．通常の空間反応では Fig. 9 に示したように直線（一次反応）または下に凸の二次曲線（二次反応）となるが、Fig. 13 では上に凸の曲線が確認できる．この特性こそ表面反応の特徴である^{18,19)}．

この特性は Fig. 11 の領域 A で確認されることが多く、領域 B で見られることは少ない。領域 B は Fig. 9 の特性となる通常の空間反応が多い。

ラングミュア (Langmuir) 型の表面反応速度 r は原料濃度 (分圧) P_C (単位: Pa) に関して下記の式で表される。

$$\text{一次反応 } r = \frac{kKP_C}{1 + KP_C} \quad (12)$$

$$\text{二次反応 } r = \frac{k(KP_C)^2}{(1 + KP_C)^2} \quad (13)$$

ここで k は反応速度定数であり、 K は吸着平衡定数である^{18,19)}。

表面反応では、なぜ上に凸の曲線となるのであろうか。Fig. 14 にラングミュア型表面反応の模式図を示した。領域 X では、空間中の原料濃度 (分圧) P_C の増加に応じて成膜表面の吸着種の濃度が増加する。一方、領域 Y では、飽和吸着状態となっていて空間中の原料濃度 (分圧) P_C が増加

Fig. 13 表面反応律速領域での原料濃度 (原料分圧) P_C と反応速度 r の関係。
反応速度は原料濃度に関して上に凸の曲線となる。Fig. 9 との違いに注意。

Fig. 14 表面反応律速領域の模式図。
領域 X では、空間中の原料濃度 (分圧) P_C の増加に応じて成膜表面の吸着種の濃度が増加する。
領域 Y では、飽和吸着状態となっていて空間中の原料濃度 (分圧) P_C が増加しても成膜表面の吸着種の濃度は増加しない。このため、原料濃度 (分圧) P_C を増加しても成膜速度は上昇しない。

しても成膜表面の吸着種の濃度は増加しない。このため、原料濃度 (分圧) P_C を増加しても成膜速度は上昇しない。すなわち、表面反応速度を議論するときには、原料濃度の項に「原料の脱吸着」特性を加味して濃度を決める必要がある。

ここで、実際の実験結果から表面一次反応 (1 分子反応) と表面二次反応 (2 分子反応) を区別する場合、高原料分圧領域のデータのみからは区別が難しい。(12)式および(13)式の特徴の大きな違いは低分圧領域にある。すなわち、Fig. 13 の低原料濃度領域に示したように、表面一次反応の低原料濃度領域の成膜速度は直線であり、一方、表面二次反応の低原料濃度領域の成膜速度は下に凸の 2 次曲線である。表面一次反応と表面二次反応を区別するためには非常に低原料濃度下、低成膜速度の領域を精密に調査する必要がある。ここを明確にすることができれば、表面反応の次数を明確にすることが可能であるが、現実にはなかなか難しい。

ここでは、ラングミュア式の表面反応モデルに沿って説明したが、その他の表面反応モデル²⁰⁾ (例えばイーレイ・リデール (Eley-Rideal) モデル) でもラングミュア式の限定条件として適用できる。但し、ラングミュア型の表面反応であっても得られたデータが低原料分圧領域の特性のみであった場合、明確に上に凸の特性が確認できず、Fig. 9 の特性に近い場合があるので誤認に注意が必要である。

7.3 良好な被覆特性を得るためのプロセス設計

CVD 法を採用すれば良好な被覆特性が得られるわけではないことは先に説明してきた。CVD 法において良好な被覆特性を得るためのプロセス設計はどのようにしたら良いであろうか。結論から先に説明すると下記の 2 つのポイントが重要である。

(1) アレニウスプロットと反応次数の解析から表面反応律速領域を選択し、この領域で成膜すること。

(2) ラングミュア型表面反応の場合、飽和吸着領域に近い高原料分圧領域で成膜すること。

上記の(1)に関しては先に説明をおこなって来た。この項目に関する実際の W 薄膜の CVD における実験結果例は H. Goto らによって報告されている²¹⁾。実際の結果も Fig. 6 に示した形状である。すなわち、見かけの活性化エネルギーが 0 である物質移動律速の場合は Fig. 6(a) の形状であり、反応律速の場合は Fig. 6(b) の形状となっている。

次に(2)の内容に関して説明する。分子の平均自由行程は 100 Pa の圧力下で約 50 μm である。微細凹凸形状への被覆特性を実現するために対象となるパターン寸法は約 1 μm 以下であることが多い。プロセス圧力が粘性流または中間流の領域であっても、被覆特性を実現するために対象となるパターン寸法が小さいためにこの微細凹凸の中は分子流と考えることができる。この条件で凹凸の奥に原料分子が拡散するためには壁との衝突が支配的であって、このような拡散のことをクヌーセン (Knudsen) 拡散と呼んでいる。

Fig. 15 に原料分子のクヌーセン拡散と表面反応の模式図を示した。穴の入り口付近の原料分圧 P_0 に対して、穴の底付近の原料分圧 P_1 は本質的に小さな値となる。すなわち $P_0 > P_1$ である。これは原料が壁に衝突して穴の底へ拡散する際、その一部は成膜として消費されるためである。

ここで Fig. 14 を再確認して見ると、ラングミュア型の表面反応律速領域でも低原料分圧領域（領域 X）では、原料分圧によって成膜速度に差が生じてしまう。しかしながら、高分圧領域で原料分子の飽和吸着領域（領域 Y）では原料分圧の差で成膜速度に大きな差は生じない。すなわち、良好な被覆特性を実現することができることになる²²⁾。この特性に関する実際の W 薄膜の CVD における実験結果は B. Kim らによって報告されている²³⁾。明らかに Fig. 14 領域 X で成膜するよりも領域 Y で成膜した方が被覆特性は良い。

7.4 原料、反応生成物の分圧とパージガス

CVD 法で使用する原料として常温常圧で液体または固体の物質を選択する場合がある。概して、このような物質は飽和蒸気圧が低い。CVD 装置およびプロセスを構築する際には、このような低飽和蒸気圧の「原料の供給」および「原料や反応生成物の排気」に関してパージガスを利用して設計する必要がある。本項ではこのような低蒸気圧の原料および反応生成物を取り扱うための設計手法に関して解説する。

一般的に物質の飽和蒸気圧 P_S （単位：Pa）は次の式で表される。

$$P_S = A \exp \left(-\frac{H}{RT} \right) \quad (14)$$

$$\ln(P_S) = -\frac{H}{R} \frac{1}{T} + \ln(A) \quad (15)$$

ここで A は定数、 H は蒸発のエンタルピー（単位：Jmol⁻¹）、 R は気体定数（単位：Jmol⁻¹K⁻¹）、 T はその部位の絶対温度（単位：K）である。

(14) 式の両辺の自然対数を取ると (15) 式となる。このような式はクラウジウス-クラペイロン（Clausius-Clapeyron）の式と呼ばれている²⁴⁾。また、アレニウスプロットに類似して横軸に $1/T$ の値を、縦軸に $\ln(P_S)$ の値をとったプロットはクラウジウス-クラペイロンプロットと呼ばれている。

低飽和蒸気圧の原料および反応生成物を取り扱う際、原料の気化部から真空ポンプの後段までの CVD 装置全系に関して、クラウジウス-クラペイロンプロットを作成して考察することが有用である。CVD プロセス設計をおこなうためのクラウジウス-クラペイロンプロットの模式図の一例を Fig. 16 に示した。ここで、 P ：プロセスの全圧（単位：Pa）、 T ：雰囲気の絶対温度（単位：K）である。この図中には原料の飽和蒸気圧と反応生成物の飽和蒸気圧を記してある。

このようにクラウジウス-クラペイロンプロットで CVD 装置の状況をプロットすると原料および反応生成物の飽和蒸気圧が直線で表現されるため、CVD 装置の内部での結露の有無の状態を容易に把握することができる。すなわち原料および反応生成物ともに気体の領域（白地部）に CVD 装置の各部位の状態を設定するべく設計する必要がある。

この Fig. 16 では低蒸気圧原料を気化する気化器の温度、成膜室の壁の温度など原料および反応生成物ともに気体の領域（白地部）に設定されるように設計してある。

また、CVD 装置の最終段において、排気ポンプの後段で常温の大気圧まで気体全体が昇圧されてもパージガスを使用して低蒸気圧物質の分圧を下げて結露無く排気するように

Fig. 15 原料分子のクヌーセン拡散と表面反応の模式図。
穴の入り口付近の原料分圧 P_0 に対して、穴の底付近の原料分圧 P_1 は本質的に小さな値となる。原料が壁に衝突して穴の底へ拡散する際、その一部は成膜として消費されるためである。

Fig. 16 低飽和蒸気圧の原料および反応生成物を取り扱う際、CVD プロセス設計をおこなうためのクラウジウス-クラペイロンプロットの模式図。
ここで、 P ：プロセスの全圧、 T ：雰囲気の温度である。
排気ポンプの後段で大気圧まで昇圧されてもパージガスを使用して低蒸気圧物質を排気する。

パージガスの流量設計をする．この種のプロットを使用すると，容易にパージガスの設計が可能となる．更に十分なパージガス流量を確保できない場合は，排気ポンプの後段の配管を加熱して原料および反応生成物を気体状態で排気ガス処理装置まで輸送するように設計する．

実際の CVD プロセスの系では原料が多種類，反応生成物が多種類となるため更に複雑で，このように飽和蒸気圧を直線として表現できるクラウジウス-クラペイロンプロットは CVD 装置の設計に有用なツールとなっている．

7.5 原料（液体，固体）の気化速度

先に 7.1 項において Fig. 11 領域 D の影響を少なくするためには原料の導入流量を増加させることが有効であることを説明した．ここで常温，常圧で液体または固体を原料とする場合，液体や固体からの気化速度を見積もって原料導入速度を確保する必要がある．実務的にはこの種の検討は必要不可欠なものとなっている．

真空下での液体や固体原料の気化速度（蒸発速度）に関して説明する．液体や固体原料の気化速度は飽和蒸気圧から算出することが可能である．所定の圧力 P （単位：Pa）下での表面への入射頻度 Γ （単位： $\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}$ ）は真空・成膜の基礎で重要な概念である¹⁾．「気体から固体や液体の単位面積当たりの表面に入射する分子の入射頻度 Γ 」と「単位面積当たりの固体や液体表面から気体への分子の気化速度 V_V （単位： $\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}$ ）」が同じ値に釣り合う条件で飽和蒸気圧 P_S （単位：Pa）は決まっている．すなわち，液体や気体からの気化速度 V_V は「飽和蒸気圧の圧力下での入射頻度 Γ 」に等しい．このことから気化速度 V_V は下記の式で表すことができる．

$$V_V = \Gamma = \frac{P_S}{\sqrt{2\pi mkT}} \quad (16)$$

ここで， π は円周率， m は分子の質量（単位：kg）， k はボルツマン定数 $1.38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$ ， T は系の絶対温度（単位：K）， P_S は絶対温度 T での液体原料の飽和蒸気圧（単位：Pa）である．

この式を用いると系の絶対温度 T 下の液体原料の飽和蒸気圧 P_S が解れば液体原料の気化速度 V_V を算出することができる．この値を算出できることは，液体原料供給系を設計する上で非常に有益である．

ここで求めた気化速度 V_V は単位面積当たりの気化量である．CVD プロセスで必要な原料流量を確保するためには，この気化速度から気化部に必要な表面積を確保すれば良いことになる．

8. 励起状態を使用した CVD 反応

光 CVD 法やプラズマ誘起 CVD 法は，励起状態を経由する反応過程を利用している．このため基底状態のみの反応過程を考察する熱 CVD 法の手法と異なる考え方を組み込む必要がある．励起状態を経由した反応過程に関する模式図を Fig. 17 に示した．

光やプラズマ中の電子衝撃によって原料分子は励起状態へ遷移する．実は，この励起過程は通常の反応速度に比較して

Fig. 17 励起状態を経由した反応過程に関する模式図．

光やプラズマ中の電子衝撃によって原料分子は励起状態へ遷移する．この後，生成物へと反応が進行する．励起状態を経由するため，原料よりエネルギー状態の高い生成物を成膜することも可能である．

非常に速い．このため反応座標の位置（Fig. 17の横軸）が同じ場所で励起が生じる．この意味は，励起分子の各原子核の位置が変化しない状態で，電子状態のみ励起状態へ変化することである．光 CVD 法などでは特に，この励起の速度は十分に高速であるが励起種の数が少ないこと（成膜中間種の濃度が低い）が性能改善のポイントになることがあるので注意が必要である．

励起の後，生成物へと反応は進行する．励起状態を経由するため，原料よりエネルギー状態の高い生成物を成膜すること（Fig. 17生成物 2）も可能である．

励起状態を経由する反応過程は複雑で素過程から考察する技術的な手法は確立されていない．このため，実際に得られた結果を基にパラメータを最適化する方法を模索することは必要となるが，全く解析が不可能であるという訳ではない．

この種の CVD 法であっても成膜中間種を作製するために励起手法を用いるのみであって，律速過程は熱励起による表面反応であることも少なくない．この場合，熱 CVD の解析手法はそのまま適用できる．

更に，プラズマ誘起 CVD 法では，反応室内が全般的に活性であり，この部分の反応速度が速く Fig. 11の領域 D が確認されることも多い．この場合，例えば基板の面内分布は原料気体の導入を面内均一化することで改善することが可能である．

このように励起状態を使用した CVD 反応であっても実務的には 7 章までの考察に注意して目的の反応系を考察していくことになる．

9. まとめ

Table 1 に示したように CVD 法は種々の特長を持っているため成膜手法の一つとして注目されている．しかしながら，その特長は CVD 法を単に採用することで実現できるわけではない．

本解説では CVD の定義と用語の使用方法から実務上で必要な考え方の基礎をまとめた．また CVD 法を使用してこのような特長を実現するための装置およびプロセスの設計手法

を説明した．特に CVD 性能の改善には CVD 過程の把握と律速過程の制御が重要である．その解析手法の基本は物理化学の基礎に基づいた反応解析と考察であって，この手法を駆使することによって CVD 法の性能を最大限，発揮することができるようになる．

〔文 献〕

- 1) M. Suzuki: J. Vac. Soc. Jpn., **57** (2014) 303.
- 2) JIS H 0211:1992ドライプロセス表面処理用語.
- 3) S. Miyazaki: Oyo Butsuri, **69** (2000) 689.
- 4) A. C. Jones and M. L. Hitchman (Ed.): *Chemical Vapour Deposition Precursors, Processes and Applications* (The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 2009).
- 5) M. Tsuda, S. Oikawa, M. Morishita and M. Mashita: Jpn. J. Appl. Phys., **26** (1987) L564.
- 6) J. Nishizawa and T. Kuramoto: Materia Japan, **43** (2004) 504.
- 7) M. Chigasaki: Kinzoku Hyomen Gijutsu, **39** (1988) 375.
- 8) H. Kotani: New Glass, **9** (1994) 14.
- 9) Y. Akiyama: J. Vac. Soc. Jpn., **49** (2006) 535.
- 10) B. Kim, Y. Akiyama, N. Imaishi and H. C. Park: Jpn. J. Appl. Phys., **38** (1999) 2881.
- 11) A. Hatta, T. Sumitomo, A. Hiraki and T. Ito: J. Plasma Fusion Res., **76** (2000) 833.
- 12) A. Sawabe: J. Surf. Sci. Soc. Jpn., **42** (1991) 1185.
- 13) H. Ito and T. Moriya: Bulletin of the Japan Institute of Metals, **28** (1989) 48.
- 14) K. Tsubouchi, K. Masu and M. Yokoyama: J. Surf. Sci. Soc. Jpn., **16** (1995) 644.
- 15) Y. Horikoshi: J. Surf. Sci. Soc. Jpn., **10** (1989) 790.
- 16) A. Kinbara: J. Surf. Sci. Soc. Jpn., **10** (1989) 765.
- 17) P. Atkins and J. de Paula: アトキンス物理化学 (下), 第 8 版 (東京化学同人, 東京, 2009) p. 813.
- 18) 小宮山 宏: 速度論 *Rate Processes* (朝倉書店, 東京, 1990) p. 164.
- 19) 小宮山 宏: 反応工学 反応装置から地球まで (培風館, 東京, 1995) p. 37.
- 20) P. Atkins and J. de Paula: アトキンス物理化学 (下), 第 8 版 (東京化学同人, 東京, 2009) p. 991.
- 21) H. Goto, N. Kobayashi and Y. Homma: *Extend. Abs. 1991 Int. Conf. Solid State Devices Mater.*, Yokohama (1991) p. 183.
- 22) 小宮山 宏: 反応工学 反応装置から地球まで (培風館, 東京, 1995) p. 125.
- 23) B. Kim, Y. Akiyama, N. Imaishi and H. -C. Park: Jpn. J. Appl. Phys., **38** (1999) 2881.
- 24) P. Atkins and J. de Paula: アトキンス物理化学 (上), 第 8 版 (東京化学同人, 東京, 2009) p. 131.