LPCVD の全圧による粉体・膜合成の制御

— SiH_4 と C_6H_6 による SiC の合成 —[†]

小山田浩・霜垣幸浩・小宮山宏

東京大学工学部 化学工学科^{††}

減圧超微粒子沈着 CVD により SiH_4 , C_6H_6 を原料として SiC 膜の合成を行った。生成した膜は遊離炭素をほとんど含まない β - SiC であり、成膜速度は 190 nm/s と通常の CVD 法と比較して 1 桁大きい値を得た。

各原料分圧を一定に保ち、全圧のみを変化させて反応を行ったところ、全圧が低いほど膜の生成割合が増大し、全圧を制御することによって膜と微粒子の生成割合を制御することが可能であることを示した。

また、 SiH_4 のみ、 C_6H_6 のみを流し、 Si および C を単独に析出させた場合と $\text{SiH}_4 + \text{C}_6\text{H}_6$ から SiC を析出させた場合の析出速度分布を比較することにより、気相での SiH_4 と C_6H_6 の相互作用があり、 SiH_4 の存在により C_6H_6 の分解が促進されることを確認した。

緒 言

CVD (Chemical Vapor Deposition) は気相から化学反応を経由して固体を析出させる技術であり、高純度の固体材料を製造できることが特徴である。ところが、成膜を高速化するために反応速度の高い条件に設定すると、通常、多量に粉が発生し成膜速度は減少してしまう。すなわち膜を作成する際には粉、粉を作成する際には膜が同時に生成し、生産性が向上せず、CVD の応用範囲を限定する一因となっている。

このように、CVD 反応において、成膜速度の増大を意図すると気相における超微粒子（微粒子、クラスター）生成が障害となる。そこで、発想を逆転し、気相生成微粒子を熱泳動や拡散を driving force として積極的に基板に捕集し、緻密化させることにより成膜速度の高速化をはかる手法—超微粒子沈着 CVD 法^{2,4,5,8)} (PPCVD, Particle Precipitation Aided Chemical Vapor Deposition)—の検討を行ってきた。その結果、今までは適用を試みた AlN , TiO_2 合成などでは、 100 nm/s オーダーの高い成膜速度を得ることに成功している。

しかし、結晶性の強い物質などにおいて、基板に堆積した粒子の緻密化が十分達成されないという問題も生じている。緻密で結晶性の良い良質な膜を PPCVD により得るためには、気相において微粒子が過大なサイズに成長する以前に基板上に捕集すればよい。また、気相生成

微粒子の基板への捕集速度を上昇させることにより、微粒子の成長と膜形成には寄与せずに反応器外へ流出する粉体の生成を抑制し、膜の生成効率を高めることが可能となる。

そこで、本報では超微粒子沈着の driving force として特に拡散に着目した。原料ガスの分圧を一定に保ちつつ全圧を減少させることにより粒子拡散係数が増大し、粒子の拡散沈着速度は増大する。したがって、全圧を制御することにより粉体、膜合成の制御が可能であると考えられる。

以上の基本概念に基づき、減圧 PPCVD を SiH_4 と C_6H_6 を原料とする SiC の高速合成に適用した。その結果、反応器全圧を減少することにより粉体の抑制が可能であることを明らかにし、かつ 190 nm/s というきわめて速い成膜速度を実現した。また、 SiH_4 と C_6H_6 の気相反応による析出状況の変化についても考察を行い、低温高速合成への指針を検討した。

1. 減圧 PPCVD の概念 (粒子の成長と拡散)

PPCVD は前述したように、気相での微粒子生成、基板への粒子沈着および基板上での緻密化プロセスからなる複合プロセスである。

まず第一段階の微粒子生成、成長プロセスを考察してみる。CVD による微粒子の生成プロセスは気相均一核生成と核の衝突凝集による粒子成長過程よりなると考えられる。この衝突凝集理論によれば気相での微粒子成長速度は粒子濃度の 2 次依存する。このとき、時間 t での粒径 d_p は次式で表される⁹⁾。

[†] 1989 年 9 月 7 日受理；化学工学協会第 21 回秋季大会（福岡，1988 年 10 月）にて発表

^{††} 〒113 文京区本郷 7-3-1

$$d_p = A \alpha^{0.4} T^{0.2} C_0^{0.4} t^{0.4} \quad (1)$$

$$A = (600^{0.2} / \pi^{0.4}) (M_{\text{SiC}}^2 k / \rho_{\text{SiC}}^3)^{0.2} \quad (2)$$

付着確率 α にもよるが、原料分圧 133 Pa, 反応温度 $T = 1500 \text{ K}$ ではおおむね 10^{-3} sec オーダーで数 nm の粒子が成長することになる。

一方、生成した粒子の捕集を拡散により行う場合、その速度は拡散係数により決定される。ここで粒子の拡散係数 D は次式で与えられる¹⁾。

$$D = \frac{kTC_c}{3\pi\eta d_p} \quad (3)$$

本報で扱う条件では $d_p \ll \lambda$ であり、このとき全圧 P として $C_c \propto P^{-1}$ であるため、 D は全圧に反比例する。

また、基板上での緻密化進行速度は基板温度および反応ガス分圧などが一定であれば一定と考えられる。したがって、緻密化すべき堆積した粒子の空隙が小さいほど速やかに緻密化は進行するので粒子サイズが小さいうちに捕集することが良質な膜を作成する上で重要である。

すなわち、減圧にして PPCVD を行うことにより粒子の拡散沈着速度を速め、気相中で粒子が過大なサイズに成長する以前に基板上に捕集することが可能となり、緻密で良質な膜の合成が期待できる。また、微粒子を基板上へ捕集する効率が高まるため、微粒子の成長を抑制し、膜形成が促進される。

2. 実験

2.1 反応系および反応装置

SiC 合成反応に関して、以上に述べた手法の検討を行った。原料に SiH_4 と C_6H_6 を用い、キャリアガスとしては H_2 および Ar を用いた。

実験装置の概略を Fig. 1 に示す。原料は予混合されて反応器内に導入される。内径 12 mm の石英管を長さ 20 mm に切断したものを反応器内に充填し、基板として用いた。気相で発生した超微粒子は、石英基板の内壁に堆積し、緻密化する。成膜に関与しなかった微粒子は粉体となり、下流に設置されたフィルターで捕集される。析出量は石英基板とフィルターの重量増加から求め、流れ方向に並べた各基板の重量増加から、析出速度分布を求めた。

2.2 物性評価

析出物の同定、結晶構造の解析は X 線回折法 (XRD, 理学電機, RAD-B) により行い、組成は X 線光電子分光法 (XPS, 日本電子, JPS-80) により分析した。また、得られた SiC 膜の形状と膜厚は、反応終了後の基板を適宜切断し、膜破断面を走査型電子顕微鏡 (SEM, 日本電子, JSM-T 300) により観察した。

Fig. 1 Schematic representation of experimental apparatus

3. 結果および考察

3.1 気相での原料ガスの相互作用

一般に SiC の CVD 法による合成では SiH_4 などの Si 原料ガスの熱分解温度が C 原料ガスの分解温度よりも低い。このため、量論組成の析出物を得るために、経験的に分圧比等を調整して原料ガス中の C の割合を多くしている。また、C 原料ガスを充分分解させるために、最低でも 1000°C 以上の高温にして SiC を合成しているのが現状である。しかし、気相において SiH_4 などの Si 原料ガスと C 原料ガスとが相互作用を起こし、C 析出速度が増大すれば、低温での操作が可能となり、C 原料ガスを必要以上に過剰に供給する必要がなくなる。

通常、 SiH_4 の分解は $\text{SiH}_4 \rightarrow \text{SiH}_2 + \text{H}_2$ のように不安定な SiH_2 を経由すると考えられている¹⁰⁾。したがって、 SiH_2 と気相中で速やかに反応し活性な中間体を生成する C 原料ガスを用いれば、C の析出速度を速め、プロセスの低温化が可能となる。このような気相反応に関する知見の蓄積は不十分であるが、本報では分解速度が比較的速く、取り扱いの容易な C_6H_6 を C 原料ガスとして用い、上記の気相相互作用効果について検討した。

具体的には、 SiH_4 のみを流した場合、 C_6H_6 のみを流した場合、 $\text{SiH}_4 + \text{C}_6\text{H}_6$ の場合それぞれについて流れ方向の析出速度の分布を求め、比較を行った。一連の実験において、各原料分圧はそれぞれ、 SiH_4 分圧 174 Pa, C_6H_6 分圧 29 Pa, H_2 分圧 267 Pa に設定し、全圧は Ar を補うことによって、1.2 kPa とした。また、ガス線速度は 29 m/s, 反応温度は 1400°C で一定とした。

各場合の流れ方向の析出速度分布を Fig. 2 に示す。 SiH_4 のみを流した場合反応器入口から 4~6 cm のところに析出速度のピークが見られた。また、 C_6H_6 のみの場合入口から 20 cm のところに微量の C の析出が認められた。これらの Si および C の析出速度分布を Fig. 3 に示す反応器内壁の温度分布と対応させてみると、 SiH_4 は

Fig. 2 The deposition profiles in the reactor
 (a) Si deposition profile by SiH_4 decomposition
 (b) C deposition profile by C_6H_6 decomposition
 (c) SiC deposition profile from $\text{SiH}_4 + \text{C}_6\text{H}_6$ and Si and C deposition profiles based on the compositional analysis of XPS
 Reaction conditions: $P_{\text{total}} = 1.2 \text{ kPa}$, $P_{\text{SiH}_4} = 174 \text{ Pa}$, $P_{\text{C}_6\text{H}_6} = 29 \text{ Pa}$, $T = 1400^\circ\text{C}$

600~800°Cにおいてはほぼ完全に分解し、本実験の滞留時間では反応器下流側には析出が起らない。一方、 C_6H_6 は反応管の温度分布に対応する析出速度分布となっており、供給量の4%程度しか反応していない。ところが、 SiH_4 と C_6H_6 を供給した場合は析出速度のピークが入口から8~10cmのところに現われている。

このとき、各析出場所における析出物の組成をXPSにより分析し、SiおよびC単独の析出速度に換算したものがFig. 2(c)中に破線で示したプロットである。Fig. 2とFig. 3を併せて考察すると、Siの析出は C_6H_6 を加えることにより若干高温側へ移動しているが析出速度には大きな変化は認められない。一方、Cの析出は SiH_4 と共存することにより低温側へシフトしており、速度も2桁程度上昇している。すなわち、 SiH_4 あるいは SiH_2 などが C_6H_6 と反応することによりSiとCを含む活性な中間体を生成し、SiCを析出したものと考えられる。

しかし、Fig. 2(c)から明らかなように、析出物の組成はSi過剰、C過剰な部分があり、 $\text{SiH}_4 + \text{C}_6\text{H}_6$ はSiC合成において最適な選択とは言い難い。Fig. 2(c)において入口部分にSi過剰な組成が得られたのは、 SiH_4 と C_6H_6 の気相相互作用よりもSiの析出が速いために起こったものであり、下流側でCが過剰になったのは SiH_4 が消費され C_6H_6 が過剰になったためと考えられる。

Fig. 3 The temperature profile of the reactor

Fig. 4 Effect of total pressure on the deposition rate profile
 Reaction conditions: $P_{\text{SiH}_4} = 174 \text{ Pa}$, $P_{\text{C}_6\text{H}_6} = 29 \text{ Pa}$, $T = 1400^\circ\text{C}$

したがって、組成の均一なSiC膜を得るには SiH_4 との気相相互作用が十分に速いC原料ガスを用いるべきであり、今後の検討課題である。

3.2 減圧による粒子生成抑制効果

次に、全圧による粉体、膜合成制御の可能性について検討した。化学反応速度を一定とするために、反応管の温度は1400°C、ガス線速度は29m/s、原料ガス分圧は前節に準じて一定とし、不活性ガスのAr分圧を増減することによって全圧を7.5, 3.0, 1.2kPaに設定し、成膜速度分布の変化を観測した。なお、定圧比熱、熱伝導率をChapman-Enskogの式により推算し^{3,6,7)}、熱拡散係数を求め、層流を仮定して計算した結果、ガス温度は標準的な条件(1.2kPa)では約0.2msec、全圧の高い条件でも1.5msec程度で壁温と同程度になる。したがって、全圧を変化させた際の気相温度の変化は気相反応速度に顕著な影響を与えないものと推察される。

Fig. 4に各場合における成膜速度分布を示す。全圧を変化させても析出速度の分布形状に大きな変化はなく、全圧を増大させるほど成膜速度が減少している。析出は、反応管温度がピークに達する以前にはほぼ完了しており、反応率は100%と考えられる。このとき、反応器出口部分および下流に設置したフィルターに捕集された粉体量を

Table 1 Effect of total pressure on the ratio of powder formaion

Total Pressure $P \times 10^3$ [Pa]	Ratio of powder [wt%]
7.5	17.0
3.0	0.77
1.2	0.36

検討した。圧損を考慮して90 μm のフィルターを使用したため、微小な粒子の吹き抜けがあり、定量的な議論は困難だが、Table 1に示すように全圧の上昇に伴い、粉体捕集量が增大している。すなわち、全圧の上昇により粒子拡散沈着速度が減少し、気相での粒子成長が顕著となり、フィルターに捕集されるような粒子の生成量が增大したと考えられる。したがって、緒言で述べたように、高速成膜を行う際には粉体の発生により膜の収率が低下するが、このように全圧を制御することによって微粒子の成長を抑制し、成膜速度を上昇させることが可能である。逆に、粉体の合成を目的とするならば、粒子拡散沈着速度を遅くすれば良い。

全圧を1.2kPaに設定したときの析出物はFig. 2(c)に示すように組成分布はあるものの、析出速度が最大となった場所ではSiとCがほぼ1:1であり、Fig. 5に示すように標準的な多結晶 β -SiCである。また、この膜の破断面を観察したところ、Fig. 6に示すように、緻密な厚膜であり、成膜速度は約190nm/sと通常のCVDによる10nm/s程度の速度と比較して非常に高速である。

減圧PPCVDの概念に基づけば、得られる膜は減圧にするほど緻密さが増大するはずである。膜密度の定量的な評価は行っていないが、全圧1.2kPaにおいて得られた膜がFig. 6に示すようにmonolithicな厚膜であるのに対し、全圧が大きくなると緻密化がほとんど進行しておらず単なる粉体の堆積層に近いものが得られた。すなわち、全圧が高い場合には析出物は空隙を多く含み、全圧の低いものより緻密な膜が得られていると考えてよい。

結 言

SiH₄、C₆H₆を原料とするSiC膜のLPCVDによる合成を行った。SiH₄のみ、C₆H₆のみを流した場合のSi、C析出分布とSiH₄+C₆H₆によるSiCの析出分布を比較検討した結果、SiH₄とC₆H₆が相互作用を起こし、Cの析出が促進されることを明らかにした。今後、SiH₄との気相相互作用の強いC原料ガスを適宜選択することにより、均一かつ良質なSiC膜の低温合成が可能となるであろう。

また、各原料ガスの分圧を一定に保ちつつ全圧を変化させ、成膜速度の変化を検討した。その結果、全圧を減少させると粒子拡散沈着速度が上昇し、気相での微粒子

Fig. 5 X-ray diffraction pattern of the SiC film deposited at 10cm from inlet
Reaction conditions : $P_{\text{total}} = 1.2\text{ kPa}$, $P_{\text{SiH}_4} = 174\text{ Pa}$, $P_{\text{C}_6\text{H}_6} = 29\text{ Pa}$, $T = 1400^\circ\text{C}$

Fig. 6 (a), (b) Photographs of SiC thick film 1 hour-deposited at 10cm from inlet (i.e. (a) surface of the film, (b) cross section of the film), and (c) the cross section of the same film observed by SEM
Reaction conditions : $P_{\text{total}} = 1.2\text{ kPa}$, $P_{\text{SiH}_4} = 174\text{ Pa}$, $P_{\text{C}_6\text{H}_6} = 29\text{ Pa}$, $T = 1400^\circ\text{C}$

の成長が抑制され、反応器外へ流出する粉体量が減少すること、また、そのため膜形成が促進されることを明らかにした。得られた膜は、量論組成の良質な多結晶SiC板で、成膜速度は速く、約190nm/sであった。

Nomenclature

C_c = slip correction factor	[-]
C_0 = concentration of monomer	[mol·m ⁻³]
D = diffusion coefficient of particle	[m ² ·s ⁻¹]
d_p = particle diameter	[m]
k = Boltzmann constant	[J·K ⁻¹]
M = molecular weight	[kg·m ⁻³]
M_{SiC} = molecular weight of SiC	[kg·m ⁻³]
P = total pressure	[Pa]
$P_{C_6H_6}$ = partial pressure of C ₆ H ₆	[Pa]
P_{SiH_4} = partial pressure of SiH ₄	[Pa]
P_{total} = total pressure	[Pa]
T = temperature	[K]
t = time	[s]
η = viscosity	[Pa·s]
λ = mean free path	[m]
ρ_{SiC} = density of SiC	[kg·m ⁻³]

Literature cited

- 1) Hinds, W.C.: "Aerosol Technology", John Wiley & Sons, New York (1982)
- 2) Inagaki, T. and H. Komiyama: *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **15**, 848 (1989)
- 3) Kagaku Kogaku Kyokai (ed.): "Kagaku Kogaku Binran", Maruzen (1988)
- 4) Komiyama, H. and T. Osawa: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **24**, L795 (1985)
- 5) Komiyama, H., T. Osawa, Y. Shimogaki, N. Wakita, M. Minamiyama, T. Ueoka: Proc. 10th Int. Conf. on CVD, Edit. Mc. D. Robinson, Electrochem. Soc. vol. 87-8, 1119 (1987)
- 6) Kunii, T., and S. Furusaki: "Ido Sokudo Ron", Baifu-Kan (1980)
- 7) Reid, R.C., J.M. Prausnitz, and T.K. Sharwood: "The Properties of Gases and Liquids", 3rd. ed., McGraw-Hill, (1977)
- 8) Shimogaki, Y. and H. Komiyama: *Yogyo Kyokai-shi*, **95**, 70 (1987)
- 9) Ulrich, G.D.: *Combust. Sci. Technol.* **4**, 47 (1971)
- 10) White, R.T., R.L. Espino-Rios, D.S. Rogers, M.A. Ring, and H.E. O'Neal: *Int. J. Chem. Kinet.*, **17**, 1029 (1985)

Control of Particle and Film Formation by Changing the Total Pressure in LPCVD —Preparation of SiC from SiH₄ and C₆H₆—

Hiroshi Oyamada, Yukihiro Shimogaki and
Hiroshi Komiyama

Dept. of Chem. Eng., Univ. of Tokyo, Tokyo 113

Key Words : Chemical Reaction, Rapid Film Growth, Chemical Vapor Deposition,
Silicon Carbide, Particle Precipitation

SiC films were deposited on silica substrates by applying the PPCVD (Particle Precipitation-Aided Chemical Vapor Deposition) method using reactant gas mixtures of SiH₄ and C₆H₆ at 1400°C. The deposited films were β -SiC. The maximum growth rate was 190 nm/s. This was 1 order of magnitude greater than that achieved by conventional CVD processes.

As the total pressure was decreased, using Ar as the inert gas and keeping the partial pressure of each reactant gas constant, film growth rates increased and particle formation was suppressed. It was found that the ratio of film deposition to particle formation can be controlled by changing the total pressure in CVD processes.

By comparing the deposition rate profile of SiC deposited using SiH₄+C₆H₆ with those of Si and C deposited using SiH₄ and C₆H₆ respectively, the gas-phase chemical interactions of SiH₄ and C₆H₆ were revealed. The existence of SiH₄ molecule

promoted C_6H_6 decompositions. The deposition rates of carbon, which is in SiC form, produced from the mixture of SiH_4 and C_6H_6 were much faster than those produced from C_6H_6 .