拡散炉におけるCVD薄膜成長速度の分子論的研究*

五十嵐三武郎^{*1}, 南部健一^{*1}, 渡部安雄^{*1}

Molecular Theory of Film Growth Rate in the CVD Diffusion Reactor

Saburo IGARASHI, Kenichi NANBU, Yasuo WATANABE

The growth rate of thin films on the circular wafers in a CVD diffusion reactor is estimated by means of the test-particle Monte Carlo method. The source gas (silane) is diluted in a carrier gas (hydrogen). The flow of the carrier is modelled in such a way that it is stagnant between the wafers and has a uniform velocity in the gap between the wafer edge and the reactor wall. The growth rate can be given by a simple formula.

Key Words: CVD, Thin Film, Reactor, Rarefied Flow

1. 緒言

CVD法で用いる拡散炉は、図1に示すように、反応管の中に円板状の基板を百数十枚並べて同時に膜成長を行わせる装置であり、生産性が高いために広く普及している。特に、減圧下でこの装置を用いるときは、表面反応律速で膜成長が進行し、かつ自由対流の影響が小さくなるため膜の品質は大きく向上する。本研究では、拡散炉内での減圧CVD法による膜成長を分子運動論を用いて考察し、成長速度を与える簡単な式を導いた。反応管内の希薄流を南部⁽¹⁾、小林・松本⁽²⁾はモンテカルロ直接法⁽³⁾を用いて解析しているが、基板の枚数が少なく、また単成分気体の場合であり、流れの構造解明にとどまっている。本研究では、基板の枚数が100枚以上の実用的な場合を念頭に置き、シランと水素の混合気体を用いた減圧下の熱CVD法による膜成長速度を求めた。

2. 膜成長速度

シラン(SiH_4)の熱CVD法について考える。シラン(ソース)と水素(キャリア)の混合気体を反応管に送り込むさい、シランの反応が急速に進行するのを防ぐために、シランの濃度は非常に低くおさえられる。気相反応は起きないものとし、かつ反応中間体は考えず、

基板表面でシラン分子はある反応確率で熱分解反応

を起こし、シリコンを析出するものとする。反応管内にある全シラン分子の運動を調べ、各基板の単位面積で単位時間に分解したシラン分子の数 J (個/ $\text{mm}^2 \cdot \text{s}$)を求めれば、シリコン膜の成長速度 G (nm/s)は

$$G = m^* J / \rho^*$$

により求まる。ただし m^* はシリコン原子1個の質量、 ρ^* はシリコンの密度である。 G は基板ごとに、また1つの基板であっても表面上の位置によって異なる。 G は J に比例するので、以下 J も成長速度と呼ぶことにする。

2. 1 キャリアの流れ場の模型 図1に示す基板配置について考える。基板は1対ずつ対向して配置され、背面での膜成長はないものとする。基板と反応管は同心円を成すものとし、基板の直径を d ($=2a$)、反応管の内径を D ($=2b$)とする。また、対向する基板間の距離を l とする。図1は簡略化のため10枚(5対)の基板配置を示しているが、実際には100枚以上あるものとする。計

図1 CVD 拡散炉の模型 (軸対称)

* 平成2年3月10日 東北支部第25期総会講演会において講演、原稿受付 平成元年6月26日。

^{*1} 正員、東北大学流体科学研究所 (〒980 仙台市青葉区片平2-1-1)。

算領域は非常に大きく、そのままでは扱えないので、流れをモデル化して考える。図1の④,⑤から成る1対の基板間の流れをつぎのようにモデル化する。キャリア（水素）の流れは、 $r < a$ では遮断されており流速は0で、 $a < r < b$ では速度Uの一様流であるとする。さらに、このモデルがすべての基板間で成立するものとする。最前列の1対の基板間および最後列の1対の基板間では、この流れモデルは無理のように思われるが、そうではない。すなわち、ウェハの生産工場では、成膜用の基板（例えば100枚）の前後に各々約10枚程度の同じ大きさのダミーといわれる円板を配置し最前列および最後列の成膜用基板も同じ流れ条件下に置かれる。

図2 各基板に流入するソースガスの濃度

2. 2 成膜効率 反応管に送り込まれるソースのうち、成膜に使用される割合を成膜効率 η と呼ぶ。図2に示すように、基板がN対あるとする。iA, iBは第i対の基板を表す。基板と反応管の間のリング状のすきまを通過するソースの平均濃度を、図2のように名付ける。濃度は数密度で考える。クヌッセン数が小さく、各基板の真上のすきまを通過するソースの流速はキャリアの流速Uに等しいとする。 $A = \pi(b^2 - a^2)$ とおくと成膜効率は

$$\eta = \frac{n_0 UA - n_N UA}{n_0 UA} = 1 - \frac{n_N}{n_0} \quad (1)$$

n_N/n_0 を $n_i/n_0 (= \alpha)$ で表す。まず、 α は n_0 が変化しても不変なことに注意する。反応確率が一定のとき成膜に使用されるソースの量は n_0 に比例するので、これを Cn_0 とおく。したがって質量保存より、 $n_i UA = n_0 UA - Cn_0 \propto n_0$ 。これより、 α が n_0 に依らないことがわかる。この理由により、各基板での反応確率が等しく、かつ対をなす基板間の距離が等しいとき

$$n_i/n_{i-1} = \alpha \quad (i=1, 2, \dots, N) \quad (2)$$

あるいは

$$n_i = \alpha^i n_0 \quad (3)$$

式(3)より

$$\eta = 1 - \alpha^N \quad (4)$$

基板上での反応を促進し効率 η を大きくすると、 α が小になる。第i対の基板上での膜の成長速度は n_{i-1} に比例するから、式(3)より、 α 小のときは各基板での成長

速度の差が大きくなることが分かる。これは望ましいことではない。 η をあまり大きくとってはいけない。 $\eta=0.5$ とすると、基板NAでの成長速度は1Aのその約半分となる。また $\eta=0.5, N=60$ （基板120枚）のとき、 $\alpha=0.9885$ となる。 α は1に近く、基板での反応確率を相当小さくしなければならぬことが分かる。（ $\alpha=1$ なら反応確率は0）。

図の対向型の基板配置は次の利点を持つ。濃度 n_0 のソースをまず一定時間左から供給し、次に流れを逆転し同じ濃度のソースを同じ時間右から供給する。このとき第i対の基板上での成長速度 J_i は

$$J_i \propto (\alpha^{i-1} + \alpha^{N-i}) n_0 \quad (5)$$

右辺の和を幾何平均で近似すると

$$\alpha^{i-1} + \alpha^{N-i} \sim 2(\alpha^{i-1} \alpha^{N-i})^{1/2} = 2\alpha^{(N-1)/2}$$

したがって、どの基板でも成長速度が同じになる。この近似による誤差は $i=1$ のとき最大となるが、 $\eta=0.5, N=60$ では5.5%に過ぎない。つまり流れの逆転を利用すれば、各基板での成長速度をほぼ一定にできる。

2. 3 テスト粒子モンテカルロ法 キャリアの流れ場をモデル化したので、対向する1対の基板間でのソース分子の運動を調べるだけでよい。以下、基板1A, 1B間のみ考える。また、代表的な $\eta=0.5, N=60$ の例から基板1A, 1B上での反応確率 P_R が非常に小さい（例えば0.001）ことが分かった。 $P_R \ll 1$ なので、ソースの流れ場および濃度場は $P_R=0$ の場合とほとんど変わらない。このことから、 $P_R=0$ として計算を行い、基板の各部に入射するソース分子の数流束 F （個/mm²・s）を求めれば、 $P_R \neq 0$ に対する成長速度 J を

$$J = P_R F \quad (6)$$

から求めることができる。本報では、このようにして J を求めた。この考えは、一般に、固体面での分子の反応確率や付着確率が非常に小さいとき、きわめて有効である。

ソースの濃度はキャリアの濃度よりはるかに小さいので、テスト粒子モンテカルロ法を用いてソース分子の運動を解析する。計算領域は図1の $0 < x < l, r < D/2 (=b)$ である。ソースは速度Uのキャリアに運ばれて、 $x=0$ のリング状断面($a < r < b$)から流入する。 $x < 0, x > l$ におけるソースの濃度を各々 n_0, n_l とする。またこれらの領域ではソースの流速もU、すなわちソースとキャリアの間に速度すべりはしないものとする。 $P_R=0$ としてソースの速度場および濃度場を求めるので、 $n_l=n_0$ となる。このとき、本問題を支配する無次元パラメータは

$$Kn, U/\sqrt{2kT/ms}, a/b, l/b$$

となる。 Kn はクヌッセン数で

$$Kn = \lambda s / b$$

λs はソース分子のキャリア内での平均自由行程で

$$\lambda = \frac{1}{\pi d^2 s c n_c} \sqrt{\frac{m_c}{m_s + m_c}}$$

添字 s はソース, c はキャリアを表し, $d_{sc} = (d_s + d_c)/2$, d は分子直径, n は数密度, m は分子の質量, k はボルツマン定数である. 分子は剛体球としている. キャリアの温度 T および n_c は一定とする. $l/b = 0.3$ の場合について, Kn , U , a/b の成長速度への影響を調べた.

ここで用いるテスト粒子モンテカルロ法の手順は, 分子衝突を南部法⁽⁴⁾で扱うモンテカルロ直接法と同じものである. モンテカルロ直接法と同様に, 時間を Δt ずつ進めながらソース分子の運動を追跡する. Δt は平均自由時間 $\lambda s / \sqrt{8kT/\pi m_s}$ より十分小にとった. キャリアは $r > a$ で非粘性の一様流としているので, これと矛盾しないために, ソース分子は固体壁で鏡面反射するものとした. Δt 時間に, $x=0$ および $x=l$ から計算領域に入ってくるソース分子の数 F_0 , F_l は

$$F_0 = n_s \sqrt{kT/2\pi m_s} K(\tilde{U}) \Delta A \Delta t$$

$$F_l = n_s \sqrt{kT/2\pi m_s} K(-\tilde{U}) \Delta A \Delta t$$

ただし $\tilde{U} = U/\sqrt{2kT/m_s}$ で

$$K(\tilde{U}) = \exp(-\tilde{U}^2) + \sqrt{\pi} \tilde{U} [1 + \operatorname{erf}(\tilde{U})]$$

速度 $\tilde{U}$ を有する 1 個のソース分子が Δt 時間にキャリア分子と衝突する確率 P_s は

$$P_s = \pi d^2 s c \langle g \rangle n_c \Delta t \quad (7)$$

相対速度 $\langle g \rangle$ は, キャリアが流速 U , 温度 T の平衡状態にあるとして

$$\langle g \rangle = \sqrt{2kT/m_c} \left[(\beta + 1/\beta) \operatorname{erf}(\beta) + \exp(-\beta^2) / \sqrt{\pi} \right]$$

ただし $\beta = |U - ixU| / \sqrt{2kT/m_c}$, ix は x 方向の単位ベクトルである. $r < a$ では $U=0$ である. 本報では $Kn \ll 1$ の場合を考えている. そこで, ソースも平衡状態にあるとすると, $\langle g \rangle$ はより簡単な

$$\langle g \rangle = \sqrt{8kT/\pi \mu}$$

で置き換えられる. ただし $\mu = m_s m_c / (m_s + m_c)$ である.

$Kn < 0.1$ では, $\langle g \rangle$ および $\langle g \rangle$ を用いて得られた膜成長速度に差は見られなかった. 大部分の計算は $\langle g \rangle$ を用いて行った. 分子間衝突の扱いは 1 粒子型のモンテカルロ直接法である南部法と同じであるが, ソース分子もキャリア分子も剛体球としているので, ソース分子の衝突の相手をキャリアの中から捜すとき, 相対速度に比例する確率で選ばなければならない.

分子運動のシミュレーションから, 基板の各部に入射する数流束が容易に求まる. 基板 1B のリング状領域 $r_{j-1} < r < r_j$ に入射したソース分子の総数 N_j を, ステップ数 $t/\Delta t$ の関数として図 3 に示す. ただし r_j/b

図3 基板各部に入射する分子の数

($Kn=0.01$, $\tilde{U}=0.5$, $a/b=0.6$)

$=\sqrt{J/T}$ で $l=50$. この分割では, 各領域の面積は等しくなる. パラメータは $Kn=0.01$, $\tilde{U}=0.5$, $a/b=0.6$ である. $j=18$ で $r_j=a$ となる. $x < 0$ の一様流中に設けた体積 $(\pi b^2/l) \Delta x$ の基準セル内に N_0 個ソース分子を置く. このとき $r_{j-1} < r < r_j$ への数流束 F は

$$\frac{F}{n_s \sqrt{2kT/m_s}} = \frac{\Delta \tilde{x} dN_j}{N_0 d\tilde{r}} \quad (= \tilde{F}) \quad (9)$$

ただし $\Delta \tilde{x} = \Delta x/b$, $\tilde{r} = r/(b/\sqrt{2kT/m_s})$. 定常状態における膜成長速度を求めるのが目的であるから, 図 3 での例では $t/\Delta t < 5000$ の直線上にないデータを除いて最小自乗法により $dN_j/d\tilde{r}$ を決定した. F は基板上の半径位置 r の関数となるが, 関数形は基板 1A と 1B では異なる. F が求まると成長速度は式 (6), (9) より

$$J = P_s \tilde{F} n_s \sqrt{2kT/m_s} \quad (10)$$

3. 結果と考察

Kn が 0.01 および 0.05 に対する $\tilde{F}$ を図 4 に示す. 他のパラメータは $\tilde{U}=0.1$, $a/b=0.8$ である. Kn の影響は非常に小さい. 基板 1A では端近くで $\tilde{F}$ は若干減少し, 基板 1B では逆に増加する. 詳しくみるとこの $\tilde{F}$ の分岐は, Kn 大のとき, より小さな r で起きている. 理由は, 平均自由行程が大きくなると, $r > a$ にあり流速 $\tilde{U}$ のキャリアに運ばれていたソース分子が, キャリアの濃み領域 ($r < a$) により深く進入するためである. 基板の広い領域で $\tilde{F}$ は一定である. これは, キャリアの流れが, $r < a$ では濃んでいるとしていることによる. また $\tilde{F}$ の値は, 基板の端近くを除き $1/2\sqrt{\pi}$ ($=0.282$) に近い. すなわち, $\tilde{F}$ は静止した平衡気体に対する数流束 $n_s \sqrt{kT/2\pi m_s}$ で十分近似できる. この近似を用いると $P_s \ll 1$ に対する

図4 入射分子の数流束 ($\tilde{U}=0.1$, $a/b=0.8$)
(a) $Kn=0.01$ (b) $Kn=0.05$

図5 入射分子の数流束 ($Kn=0.01$, $a/b=0.6$)
(a) $\tilde{U}=0.1$, (b) $\tilde{U}=0.5$

ソースの質量保存則は

$$\pi(b^2 - a^2)U(n_0 - n_1) = 2\pi a^2 n_0 \sqrt{kT/2\pi m_s} P_R \quad (11)$$

すなわち

$$P_R = \sqrt{\pi} [(b/a)^2 - 1] (1 - \alpha) \tilde{U} \quad (12)$$

2.2節で例とした $\eta=0.5$, $N=60$ に対する α を使い, $\tilde{U}=0.1$, $a/b=0.8$ とすると $P_R=0.00115$ となる。初めに予想したように反応確率は非常に小さい。 α 一定の条件下で成長速度 G を大きくするには, P_R を大にするしかない。このためには, 式(12)から, a を小にし $\tilde{U}$ を大にすればよいことになる。しかし a を小にすることはウェハの大口径化の傾向に逆行するので, あまり特策ではな

い。 $a/b=0.6$, $Kn=0.01$ のときの $\tilde{U}$ の影響を図5に示す。キャリアの流速を増すと, 一定の成長速度を持つ領域が狭くなる。これは, Kn を増加したときと同様, キャリアに運ばれていたソース分子の影響がより深く基板間の濃み領域に及ぶためである。膜厚分布を均一にしなければならぬので, $\tilde{U}$ をあまり大きくしてはいけない。図6は, 図5(b)の条件下でのソース等密度線を示す。図5(b)に対応して, 基板IAの端部では密度は低く, 基板IBの端部では高い。図4(a)と図5(a)を比較すると, 基板の大きさ a の影響を見ることが出来る。 $Kn=0.01$, $\tilde{U}=0.1$ である。 a の影響は少なく, いずれの場合も半径

図6 ソースガスの等濃度線
($\tilde{U}=0.5$, $Kn=0.01$, $a/b=0.6$)

0.9aまでは成長速度は一定になっている。

4. 結 論

CVD拡散炉内の基板の枚数が非常に多い場合に対し、

キャリアの流れ場を模型化し、膜成長速度を分子運動論を用いて求めた。結果を要約すると次のようになる。

(1) 基板での成長速度は、下流に行くに従って等比数率的に減少する。しかし、流れを逆転することによって、120枚の基板相互の成長速度の差を5%程度にすることが可能である。

(2) ソース分子のクヌッセン数 Kn が0.01、キャリアの無次元流速 $\tilde{U}$ が0.1、基板半径 a が反応管内半径 b の0.8倍のとき、半径0.9a以内で成長速度は一定になる。これは、 Kn を0.05に増加しても、 a を0.6bに減少してもほとんど変わらない。

(3) 流速 $\tilde{U}$ を増加し0.5にすると、一定の成長速度を有する領域は狭くなり、半径0.5a以内に限られる。

文 献

- (1) Nanbu, K., Proc. 15th Int. Symp. Rarefied Gas Dynamics, vol.1(1986), 410, Teubner.
- (2) 小林・松本, 生産研究, 第38巻, 12号(1986), 620.
- (3) Bird, G. A., Molecular Gas Dynamics, (1976), 118, Clarendon.
- (4) Nanbu, K., Proc. 15th Int. Symp. Rarefied Gas Dynamics, vol.1(1986), 369, Teubner.