

## 審査の結果の要旨

論文提出者 松本圭司

本論文は「A Study on Key Elementary Reactions in Silicon Chemical Vapor Deposition (シリコン CVD プロセスの化学反応素過程に関する研究)」と題し、CVD プロセスでの気相及び表面における重要な化学反応素過程を解明することを目的とし、7章よりなっている。

第1章は緒論であり、シリコン CVD プロセスにおける重要な化学反応素過程を指摘し、その反応速度がシリコン CVD プロセスに与える影響を明示するとともに、シリコン CVD プロセスの反応機構の概要を記述している。

第2章では既存の気相反応及び表面反応モデルの問題点を記述し、本論文の目的の背景を提示している。これまでにシリレンの反応などの化学活性化を伴う反応の圧力依存が気相反応モデルに適切に考慮されていないこと、また表面反応においてはシリコン原子を二つ以上含む反応の寄与が無視されていることが大きな問題であるとしている。

第3章は本論文の中核をなす部分であり、気相反応に関する検討の結果を述べている。遷移状態のエネルギーが生成物より低い時の速度定数の計算方法として Dual Transition State (DTS) モデルを提案し、このモデルにより初めて速度定数導出を行い DTS モデルの有効性を示している。具体例としては、熱 CVD において重要なジシラン熱分解を取り上げている。ジシランの熱分解はシリレンとシランが生成する経路とシリルシリレンと水素が生成する経路の二つの経路があり、いずれの経路の遷移状態も生成系よりは低いエネルギーを持つ。ジシラン分解の各経路の分岐比、並びにシリレンとモノシランとの反応における化学活性化反応と安定化反応との分岐比を DTS モデルにより温度・圧力の関数として導出している。またプラズマ CVD において重要なシリルラジカル再結合反応の速度定数、各経路の反応分岐比、ジシランの生成経路を電子衝撃質量分析法を用いた実験から決定し、シリルラジカル再結合反応の各反応経路の分岐比の導出においても DTS モデルが有効であることを示している。

第4章は表面反応に関する結果及び考察であり、これまで推測でしかなかったジシリン及びシレン類（代表例：ジシレン）の反応性を、量子化学計算により導出した吸着エネルギー、活性化エネルギーを基に検討している。Si(100)-2×1 表面を Si<sub>9</sub>H<sub>12</sub> クラスターにより、また H 終端 Si(100)-2×1 表面を Si<sub>9</sub>H<sub>14</sub> クラスターによりそれぞれモデル化している。ジシリンは水素終端されていない表面に対してはエネルギー障壁なしで解離吸着するが、水素終端されている場合には 10 kJ/Mol 程度のエネルギー障壁が存在することを示している。水素終端 Si 表面における反応は、シリコン CVD プロセスにおいて重要であるが、

本章の結果は、モノシランのホットワイヤーCVD (HWCVD) において気相反応生成物として検出されているジシリンが、製膜前駆体として大きな寄与をなしている可能性を示唆している。

第5章では、モノシラン熱CVD・ジシラン熱CVD・モノシランHWCVDの実験において、これまでの気相反応・表面反応モデルでは再現できなかった実験結果が本論文第3章で導いた速度定数を用いることにより再現できることを示し、本論文で得られた気相反応速度定数・表面反応速度定数のCVDシミュレーションに対するインパクトを明示している。

第6章はまとめの章であり、気相反応に関して遷移状態のエネルギーが生成物より低い時のDTSモデルの有効性、シレンとシランとの反応における化学活性反応を気相反応モデルに含めることの必要性を述べている。表面反応に関しては、ジシリンが製膜前駆体として重要であるが、一方でシレン類は低い表面反応性を持つこと指摘している。

第7章では本論文の意義及び今後の発展について論じている。本論文の意義として、気相反応においては複雑なポテンシャル形状の反応に対して速度定数を正確に計算できる手法を開発したこと、それにより信頼性の高い気相反応モデルが構築できる点をあげている。今後の発展として、本研究でその重要性が明らかになったシレンやシリンの反応性について、より正確な表面反応モデルを構築して、シリコン薄膜の膜質を予測することを挙げている。そのための方法論として本研究で構築した気相反応・表面反応モデルが基盤となるとしている。

以上要するに本論文は、シリコンCVDプロセスの化学反応素過程に関する気相および表面反応において重要な反応素過程の速度定数を評価する方法を開発し、さらにこれまで推測でしかなかったジシリン・シレン類の反応性を量子化学計算に基づき予測し表面反応モデルを構築したものであり、CVDの反応工学および化学システム工学の発展に寄与するところが大きい。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。