

審査の結果の要旨

氏 名 中 村 誠 吾

本論文は「シリコン CVD プロセスにおける製膜前駆体に関する研究」と題し、シリコンの気相化学堆積法 (chemical vapor deposition, CVD) プロセスでの気相化学種の検出及び検出法の確立を目的とし、5 章よりなっている。

第 1 章は緒論であり、特に高温表面における触媒分解により製膜前駆体を生成するホット・ワイヤー CVD (HW-CVD) プロセスを中心として、既往の研究で判明している CVD プロセスの製膜機構を記述している。製膜機構に未解明な点が多いことの理由として、シリコンを 2 原子以上含む化学種の実験的検出法、特に分光学的検出方法が確立されていない点を指摘している。経験的に膜質の制御が行われていることが述べられ、膜質制御のための反応機構の構築、そして反応モデリングが必要であることが記されている。後半では、本論文の目的を提示しており、シリコン HW-CVD 反応機構構築のために、気相化学種の検出、及びそれらの化学種に関しての分光学的知見を得ることを目的とすると述べている。

第 2 章は HW-CVD 気相化学種の検出と題し、1 光子真空紫外レーザーイオン化質量分析法を用いて、シランを用いた HW-CVD における化学種の気相診断を行っている。 Si_2H_2 を HW-CVD の系で実験的に検出したことを述べているが、この化学種は $\text{Si}+\text{SiH}_4$ の反応生成物として量子化学計算によって予想されていた化学種であり、量子化学計算によって重要な製膜前駆体となることが示唆されていた。また、気相診断と同時に製膜を行っており、気相化学種と膜質の関係を観測する試みが成されている。

第 3 章はシリコン CVD 製膜前駆体の分光学的検出と題して、特に 2 章で検出した Si_2H_2 を対象とした吸収の探索を行っている。 Si を 2 つ以上含む化学種には異性体が存在すること、CVD 中の濃度の測定には分光的検出法が適していることが探索を行う理由であると記している。 Si_2H_6 のレーザー光分解を用いて Si_2H_2 を生成しており、 Si_2H_2 の異性体中で最安定構造である $\text{Si}(\text{H}_2)\text{Si}$ に起因すると考えられる吸収を測定している。ここで観測された吸収はブロードな連続吸収であり、吸収構造からの同定は困難であったが、その反応性、生成経路、量子化学計算、既往の研究との比較から、 $\text{Si}(\text{H}_2)\text{Si}$ の吸収であると結論している。室温、気相で Si を 2 つ以上含む水素化シリコン分子 Si_nH_m のうち、製膜前駆体となりうる化学種 (Si_2H_6 を除く) の検出例はほとんどなく、ここで得られた成果はシリコン化合物の検出法の発展の側面においても大きな進歩であることを指摘している。また、HW-CVD の系でもこの波長領域に吸収が見られ、HW-CVD 中での $\text{Si}(\text{H}_2)\text{Si}$ の濃度を見積もっている。

第 4 章は HW-CVD 反応シミュレーションと題し、第 2 章において HW-CVD 気相化学種の検出に使用した実験装置に対応する反応シミュレーションの結果を述べている。化学反応機構の再検討を行い、流体計算を考慮して反応器の計算モデルの妥当性を検証した上でシミュレーションを行っており、HW-CVD プロセスにおける $\text{Si}(\text{H}_2)\text{Si}$ の重要性を確認している。HW-CVD のモデリングはシリコンの反応機構が未解明であったためほとんど行われておらず、気相、表面の素反応を考慮した反応機構を構築したことにより製膜機構を理解するための糸口が得られたとしている。また、これまで経験論でしかなかった製膜条件と膜質との関係を、製膜前駆体と膜質との関係という立場から検討している。

第 5 章はまとめの章であり、本論文の意義及び今後の発展に関して述べている。 $\text{Si}(\text{H}_2)\text{Si}$ は、シリコン

反応においてごく初期の反応生成物であり、HW-CVD における重要な化学種というだけでなく、他の CVD プロセスやシリコンケミストリーにおいて重要な化学種であること、また $\text{Si}(\text{H}_2)\text{Si}$ の理解はその後の反応機構を理解する上でも重要であり、2 章で観測した分光学的検出法の実際の製膜条件への適用が期待されると述べている。

以上要するに本論文は、シリコン CVD プロセスにおいて、これまで未知であった製膜前駆体(Si_2H_2)を実験的に検出し、その分光学的検出を確立したものであり、シリコン CVD プロセス性を理解する上で大きな意義を有し、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。