

# 反応工学に基づく「化学気相成長法による成膜過程」の解析

秋山泰伸\*

## Analysis of Film Growth Process via Chemical Vapor Deposition based on Reaction Engineering

by

Yasunobu AKIYAMA

### Abstract

Thermal Chemical Vapor Deposition (CVD) is fundamental technique for processing of thin film and fine powder. However, there were few tools to model and to clear the reaction process on the thermal CVD process, so a lot of industrial resources have been expended for investigating optimum operating condition.

I constructed the method for modeling CVD process and could quantitatively explain the growth rates in the reactor and the film shape grown on the micro-scale roughness. These methods for analyzing and modeling CVD is useful to find optimum operating condition and to design CVD reactor for synthesizing objective film on the desk, because we can predict the growth rate in the practical reactor and on the micro-scale roughness without practical experiments.

**Keywords:** CVD, Chemical reaction, Growth rate, computational simulation

### 1.はじめに

Chemical Vapor deposition(CVD)法は、気体原料から薄膜や微粒子を作る方法で、高純度で比較的制御性よく多様な材料を合成できるために広く利用されている<sup>1)</sup>。また、小型の高性能携帯電話や薄型大画面テレビなどを構成する半導体の製作にも欠くことのできない基幹技術となっている。

CVDによる成膜は気体原料から熱エネルギー等を利用して化学反応を起こさせ、目的とする固体材料を製造するという単純に見えるプロセスである。しかし、反応器内で原料が化学反応を起こし未知の成膜前駆体(反応中間体)を生成し、気相中を移動して粉体に変わる、また、原料や成膜前駆体は基板に拡散し薄膜を形成する、同時に反応管内での流れや熱移動も気相反応が進行する空間内の温度場を形成する重要な因子として絡む、それ以外にも多数の化学・物理現象より構成されている、という複雑なプロセスである。これまで、CVD過程を解析・モデル化する手法がなかったためにCVD過程はブラックボックス化し、目的とする材料を製造するには、経験と感に頼った試行錯誤的実験と多量の設備の試作に頼らざるを得ず、多大な時間と資源を浪費してきた。また、新しCVDプロセスの開発や製造装置の改良についても、これといった指針や手法は無かった。

例えば半導体産業において、熱CVDでウェハ表面に膜を数十nm～数μm(材料に応じて膜厚は規定される)成長させるという事が一般的である。その際に、ウェハ全面で均一な膜厚(±2～3%程度以内の均一性)が要求される。ウェハの直径と膜厚(要求事項)の関係は、両翼100m以上ある野球場全面に～1cmの芝を生やし、その芝の長さを±2～3%程度(±0.2～0.3以内)

で刈りそろえることを要求しているのと同じ、と例えられる。現在、半導体の安価な大量生産という要求に対応するために、ベースとなる(シリコン)ウェハの直径は8インチ、12インチ、16インチ(およそ40cm)と次第に大きくなっている。つまり、野球場はどんどん大きくなっているのに、生やす芝の長さについては元のままの均一性が要求されているということになる。野球場の場合は人手をかけば大きさに関わらず比較的楽に要求を満たせるかもしれないが、CVDの場合は簡単ではない。なぜならば、前述のようにCVDの成膜過程は、化学反応と物理現象が複雑に絡みあつた結果であり、大きいウェハに対応するために反応器が僅かに大きくなるだけでも、対流の影響などで渦が出現し、膜の均一性を損なう可能性がある。また、化学反応における気相内での反応は体積(長さの3乗)の問題であるが、成膜するという表面での反応は表面積(長さの2乗)の問題であり、その比率は反応器の大きさに影響され、単なる長さの拡大という近似は成り立たない。つまり、ウェハが大きくなつた分、単純に反応装置を大きくすることで対応できるという保証は無く、装置から成膜条件まで再設計し、最適化を行う必要が生じ、多大な人手や費用を要する。このような現状は、ひとえにCVD過程がブラックボックスであることに因る。

本稿では、筆者が、これらの現状の解決を目指し、熱CVD成膜過程を反応工学的手法で解析し、装置設計や成膜条件の最適化を机上で行う方法の構築を目指して行った一連の研究について解説する。

### 2. CVD反応過程

CVD過程がブラックボックスである事の解消には、反応器内で起こっている現象を理解することが重要である。また、何らか

\* 工学部応用化学科助教授

の方法で成膜速度などを予測する事が可能になれば、反応装置の設計や成膜条件の最適化を合理的に行う事が可能になると思われる。例えばコンピュータシミュレーションを用いて、CVD 反応器内の現象および成膜速度などの予測できれば、机上で装置設計の最適化や成膜速度の評価ができ、設計・改良の方向性が分かる。そこで、私は、化学反応および物理現象の解明およびモデル化と、コンピュータを用いた成膜速度（組成）の予測という点に主眼をおき研究を行ってきた。

CVD 反応過程は大きく分けて、化学反応過程と物理過程の 2 種類に分けられる。この 2 種類の中で、熱移動や物質移動などの物理過程については、比較的取り扱いが楽である。化学工学の基本的教科書を参考にすれば、反応器内で起こっている伝熱や流動などの簡単な事象については推測可能である。また、最近では CFD(Computational Fluid Dynamics)の技術も発達してきており、市販のプログラムコードを利用すれば、専門家でなくても複雑な系についての熱移動や物質移動をシミュレーション可能である。また、これらのソフトウェアには気相や表面での化学反応（式）を組み込む事ができるものもあり、熱 CVD の解析に使用できると謳っている物もある。ただし、「化学反応を取り込むことが可能」なだけあって、如何なる反応速度式を組み込むかという点はユーザーに任せられている。

熱 CVD 過程をシミュレーションする上で大きな問題となるのは、「化学反応（反応モデル（反応速度式））の情報をどのようにして得るか」ということである。例えば、半導体産業で最もポピュラーな、シラン( $\text{SiH}_4$ )を原料としてシリコン(Si)膜を析出する熱 CVD 過程をシミュレーションしようとする場合でも、速度式や反応速度定数の情報が必要になる。幸いにも半導体製造についての重要な位置を占めてきた  $\text{SiH}_4$  の反応に関しては、古くから素反応の実験的、理論的検討がなされ数多くの報告がある。Coltrin らは十数種の化学種と二十以上に及ぶ多数の素反応過程を考慮してコンピュータシミュレーションを行ない、実験結果とよく一致するという結果を得ている<sup>2,3)</sup>。このように反応器内で起こっている化学反応を記述できる速度式をシミュレーションに取り込む事ができれば、机上の成膜速度の定量的な予測という目的が達せられる。

しかし、現実にはシリコンの CVD などごく限られた反応系に関してしか素反応式や速度定数などの信頼できるデータは無い。将来的に多様な CVD 系の開発が期待されるが、それらの系に関して全ての素反応過程の速度データを蓄積することは多大な労力と時間を要し不可能であると思われる。また、前述のように比較的低分子量の  $\text{SiH}_4$  から Si の析出にさえ多数の素反応と多数の化学種の介在が指摘されているが、有機金属材料を原料とした熱 CVD の場合などでは比較にならないぐらい膨大な化学種や素反応過程が存在していると思われ、それら全てをシミュレーションに組み込むことは現実的ではない。では如何なる方法で化学反応を取り込むかという事になるが、一般に化学反応速度は簡単な式で表現できることが知られている。多数の素反応過程の中でも、化学反応速度を決定するような反応過程（いわゆる律速過程）や主となる反応中間体は数種類以下であることが多い。多くの化学反応に適用できる濃度に一次の反応、つまり反応速度が原料濃度に比例する場合などはその典型的な例である。熱 CVD に関してもこの律速過程の概念が当てはまる。Shimogaki らは前述の Coltrin らが示した反応速度式に基づき、各前駆体分子種の Si 成膜速度に及ぼす寄与率を計算している<sup>4)</sup>。その結果、

多数の反応経路を考慮する必要はなく、原料の  $\text{SiH}_4$  と前駆体分子シリレン( $\text{SiH}_2$ )からの成膜経路を考慮すれば、Si の成膜速度を説明できることを示している。つまり、実際には簡単な反応モデル（式）およびその中に含まれるいくつかの反応速度定数を用いれば、熱 CVD 成膜速度を表現できる可能性が高いと思われる。

そこで、私は、この律速の概念を使用して、CVD 反応過程の反応モデルおよび速度式の構築法について研究を進めた。CVD 反応に律速の概念を適用した場合、Fig.1 に示すような原料(A)が気相反応を経て成膜前駆体(A\*)になり、表面反応を経て固体膜となる過程が、気相・表面反応および物質移動が逐次的に関与すると考えた場合の最も簡単なモデルとなる。実際の成膜速度はこの様な簡単なモデルでは説明できないかもしれない。しかし、先に記述したように成膜速度を律速している反応は、数多くの素反応過程のうち、限られた気相や表面反応過程、または物質移動過程であると考えられる。そこで、Fig.1 に示されるような簡単な反応モデルに基づき解析および成膜速度の説明を試み、必要に応じてモデルの修正などを行えば良い。

では、次にこれらのモデルに含まれる速度式や速度定数、成膜前駆体などをどうやって決定するかについて説明する。

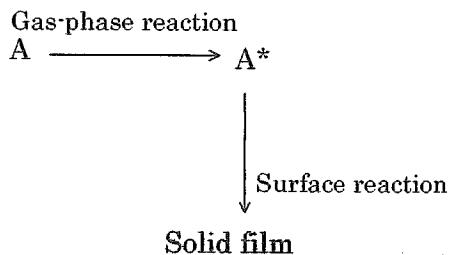


Fig.1 Model of CVD process

### 3. 成膜に直接寄与している分子の同定

工業的に使用されている CVD 反応器は市場での製品製造が目的である、一定の条件に対して均一な膜質、均一な成膜速度が得られるように最適化されている。しかし、反応器内での現象を解析する場合は、「成膜速度の分布」が重要な情報を与える。

温度の上昇に対して化学反応速度定数は指数関数的に大きくなるが（よく知られているのがアレニウス型の温度依存性）、拡散速度はそれ程大きくならない。つまり、温度が高くなるにつれて、化学反応速度は非常に速くなるが、拡散速度はさほど速くならないということになる。この現象を Fig.1 に示した反応モデルに適用すると、高い温度で成膜を行えば、気相反応速度は速いので反応器内ですぐに原料(A)は反応中間体(A\*)に変わり、また、成膜面(基板)近傍に存在する A\* は基板表面上で直ぐに膜になる。結局、反応器内での成膜速度を決定しているのは実質的には気相中の A\* の基板表面への拡散、いわゆる A\* の物質移動律速という事になる。Fig.2 に示すような円管型の反応器で成膜を行った場合、流れが充分に発達した後、成膜速度( $Gr$ )は指数関数的に減少する。一般にその成膜速度の分布は、化学反応速度や物質移動（拡散）速度の兼ね合いによって決まる<sup>5)</sup>。しかし、充分に速い高温で成膜すると化学反応が速く、成膜速度は拡散で律速されるという事になり、 $Gr$  から拡散速度（拡散係数 ( $D$ )）の情報が与えられる。 $D$  と  $Gr$  には(1)式の関係がある。

$$D = -\frac{d(\ln Gr)}{dx} r_H^2 u \frac{1}{Sh} \quad (1)$$

$x$ :反応器入口からの距離, $r_H$ :円管の半径, $u$  はガスの流速, $Sh$ :シャーウッド数(= 3.66).

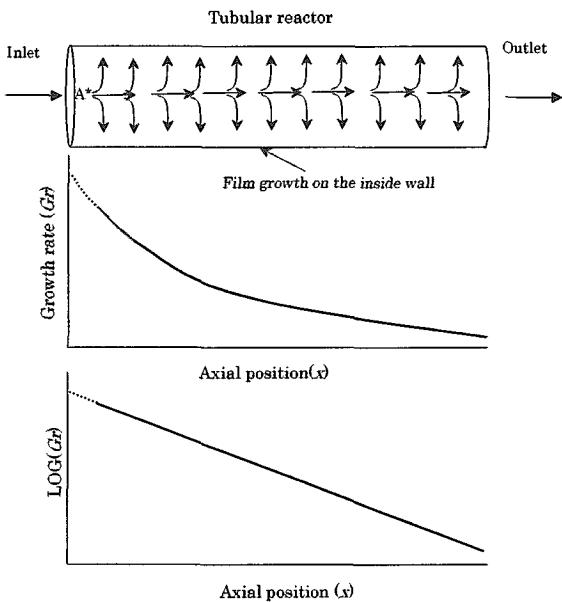


Fig.2 Growth rate by diffusion control in the tubular reactor

一般に大きい分子ほど拡散速度は遅い。つまり、基板面に達するのに時間がかかるので、分子は反応器内を流れに乗って運ばれていく傾向が強くなり、結果として  $x$  の増大に対する  $Gr$  の減少は緩やかになる。反応器入口からの  $Gr$  の変化（成膜速度分布）を測定することで、式(1)に基づき、成膜している物質の  $D$  を決定する事ができる。Fig.3に熱CVDにより Titanium tetrakisopropoxide (TTIP,  $Ti(C_3H_7O)_4$ )を原料として酸化チタン( $TiO_2$ )を析出したときの円管反応器内の成膜速度分布(873K)を棒グラフで示す<sup>6)</sup>。縦軸は対数メモリである。他の温度での実験結果との比較・検討から、この温度では成膜速度は拡散により律速される事が分かっている。流れが充分発達し、温度も 873K とみなせる位置( $x = 8cm \sim 24cm$ (反応器入口、出口付近の温度は低い))では、対数メモリで表示した  $Gr$  と  $x$  の関係が負の傾きを持つ直線(実践)で近似される事がわかる。

その他の各線は、成膜に寄与する分子として最も分子量が大きい TTIP から最も小さい  $TiO_2$  に至るまで数種類を仮定して計算した成膜速度分布のシミュレーション結果である。シミュレーションに際しては、反応器内の実際の温度や圧力分布なども考慮し、化学反応は関与せず仮定した分子の拡散によってのみ成膜速度は決定されるとしている。実際には、反応器入口近辺では低温で拡散律速ではない等の影響もあり、シミュレーションで得られる成膜速度の絶対値は意味をなさないが、 $\ln(Gr)$  と  $x$  の関係、つまり  $-d(\ln(Gr))/dx$  は仮定した分子の拡散速度により決まる。最も軽い分子  $TiO_2$  では、拡散速度が速い( $D$  が大きい)ので基板に到達しやすく、 $Gr$  は急峻に減少する。一方、最も大きい TTIP は拡散が遅

く、ガス流に乗って遠くまで運ばれやすいために、 $Gr$  は穏やかに減少する。 $x = 8cm \sim 24cm$  に着目すると、実験値で得られた実線に最も近い傾きは、TTIP の拡散により成膜速度が律速されると仮定した計算結果(破線)であることがわかる。つまり、成膜速度分布から判断すると 873K では TTIP とほぼ同じ大きさ(一般に  $D$  が同じならば、同じ大きさの分子と判断できる。)の分子から成膜していると考えられる。Fig.1 のモデルに当てはめると、反応中間体 A\* が原料の TTIP とほぼ同じという事になる。または、Fig.1 のモデルとは異なるが TTIP が直接成膜している可能性も考えられる。

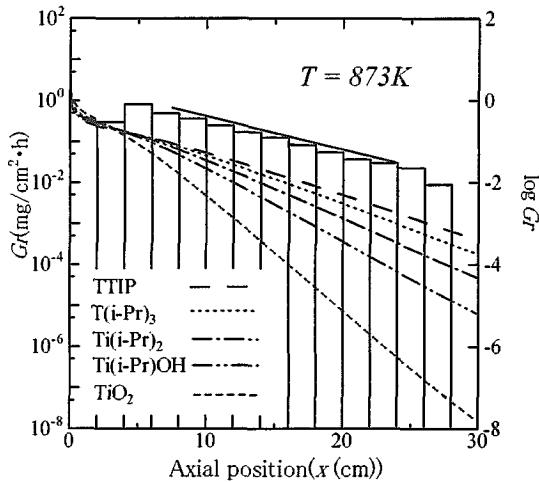


Fig.3 Growth rate of  $TiO_2$  film in logarithmic scale

この方法により、成膜に寄与している分子の大きさを見積もることができる。また、その情報は、原料が直接成膜しているのか、反応中間体を経て成膜しているのか、などの反応解析にも役立ち、同時にコンピュータシミュレーションを行う際に必要な成膜に寄与している分子の拡散係数( $D$ )も得られる。

#### 4. 表面反応の解析

つぎに表面反応(特に表面反応速度式)の解析法について解説する。反応器内の成膜速度分布は化学反応速度や物質移動速度の情報を与える。しかし、応器内の成膜速度分布から表面反応速度のみ取り出し評価することは困難である。そこで、表面反応の場合は、気相反応を無視できるようなミクロスケールでの成膜速度分布を用いて解析する方法が便利である。Fig.4 にはミクロスケールの構造(ミクロトレンチ)の影のあるシリコン上に熱 CVD で温度以外の成膜条件は同じにして成膜させたジルコニア( $ZrO_2$ )膜の走査型電子顕微鏡(SEM)写真(トレンチに垂直な断面)を示す<sup>7)</sup>。白色部分が  $ZrO_2$  膜で、膜の下の薄い灰色の部分がシリコンである。823K (Fig.4-(a)) ではトレンチ内部で成膜しているのに対して、923K (Fig.4-(b)) では、トレンチ内部では殆ど成膜していない。この原因は、表面での反応しやすさの違いによる。低温(823K)では、成膜する分子が表面近傍に到達してもなかなか膜にならない、そのためトレンチ内部まで侵入する事ができる。一方、高温(923K)では、成膜する分子は表面に飛来すると直ぐに膜になる。よって、トレンチ内部には到達できない。言い換えると、低温では表面反応速度が遅く、ミクロトレンチ近傍で成

膜する分子の濃度分布が生じないために膜厚は一様となるのに対し、高温では表面反応速度が速いため、濃度分布が生じカバレッジ（被覆性）の悪い膜が析出するという事になる。表面反応速度の違いによりミクロトレンチのカバレッジに違いが出るということは、逆にこの違いを利用してすることで、表面反応速度の情報を得る事ができるということにもなる。Fig.5はFig.4で示した実験結果（各Figの左半分）を、表面での反応性（ $\eta$ ：反応性付着確率）をパラメータとして最適化して、シミュレーションした結果（各Figの右半分）である。実験結果を定量的に説明できていることがわかる。既報<sup>6)</sup>であり詳細は省略するが、この $\eta$ から表面反応速度定数は比較的簡単に算出でき、例えばここで示した  $ZrO_2$  の熱 CVD （原 料： Zirconium tetrakis (2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptadionate)、通称  $Zr(DPM)_4$ ）の場合、その表面反応速度は、成膜する分子の濃度に比例し、表面反応速度定数( $k_s(m/s)$ )はアレニウスの温度依存性を示し次式で表される。

$$k_s = 1.5 \times 10^{11} \exp\left(-\frac{171000}{RT}\right). \quad (2)$$

ただし、R: 気体定数 = 8.314(J/(mol · K))。

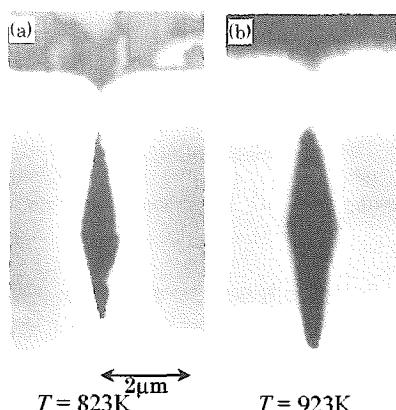


Fig.4 Observed step coverage of  $ZrO_2$  film

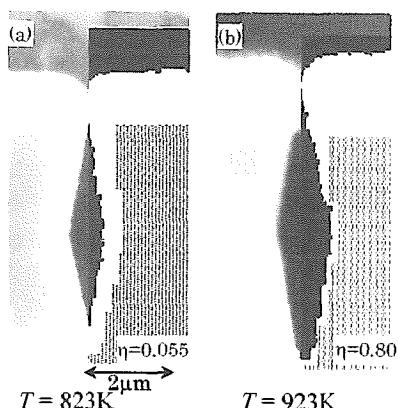


Fig.5 Observed and simulated step coverage of  $ZrO_2$

実は、ここで示したステップカバレッジは表面反応の解析のためだけに使用されるのではない。前述の通り熱 CVD は半導体作成において重要な役割を担っている。半導体は狭い領域に電子部品（材料）を詰め込む必要があり、2 次元的な配置のみならず、3 次元的な配置で回路設計がなされている。その際に、CVD を用い

て凸凹のある面に均一な厚さで膜を析出する事が求められる。つまり、ステップカバレッジの良い膜を如何に作るかという事が重要な問題となっている。特に最近では半導体の高集積化が進み、結果として、大きいアスペクト比（深さ/入口幅）の段差に、ステップカバレッジの良い膜を析出させることが要求されている。このステップカバレッジの問題については、ここで解説した方法および結果を用いることで、机上での成膜条件の最適化や可否の判断ができる。つまり必要とされる凸凹の埋め込み性能から、必要な表面反応速度（定数）が導き出せ、また、例えば式(2)のように、速度定数の温度依存性が分かっていれば、成膜温度条件を定めることができる。

## 5. 気相反応の解析

ここまでで、成膜する分子の大まかな推測（拡散係数に基づく大きさなど）とその表面反応速度（定数）についての解析手法を説明してきた。Fig.1 のモデルに従うと、成膜速度を求めるのに必要な未知のパラメータは気相反応（速度）を残すのみということになる。

3 章では高温度で成膜速度が拡散により律速されることにより、成膜する分子の大きさの情報を得た。しかし、低温では、成膜速度は気相反応、表面反応および物質移動（拡散）が相互に絡み合い規定されている。気相反応速度の情報を得る方法の一つは、様々な反応温度での成膜速度分布を利用して、残った未知パラメータである気相反応速度定数の決定を行うことである。Fig.6 に熱 CVD による  $Y_2O_3$ （原 料： Yttrium tris(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptadionate),  $Y(DPM)_3$ ）の円管型反応器内での成膜速度分布を棒グラフで示す<sup>6)</sup>。低温(Fig.6(a))では成膜速度の最大値は反応器中心付近になり、全体になだらかな分布形状となっている。一方、高温(Fig.6(c))では入口近辺で最大成膜速度となり、反応器入口からの距離が遠くなるにつれて急に減少している。破線は、3,4 章で解説した反応中間体の拡散および表面反応の解析結果を考慮してシミュレーションした成膜速度分布であるが、実験結果を再現できていない。特に、温度が低く化学反応が大きく関与していると思われる反応器入口近辺の成膜速度を説明できていない。これは、この計算で考慮している表面反応以外の化学反応が関与しているためであると思われる。そこで、気相反応を考慮して成膜速度のシミュレーションを行った（実線）。ただし、気相反応速度は原料濃度に比例し、その速度定数( $k_G(1/s)$ )はアレニウス型の温度依存性を持つ物と仮定した。実線は良く実験結果を再現できている。 $k_G$  は頻度因子と活性化エネルギーの最適化を行うことで、次式のように定めた。

$$k_G = 8.1 \times 10^{10} \exp\left(-\frac{122000}{RT}\right). \quad (3)$$

本稿で示すのは既報<sup>6</sup>に詳述した結果のごく一部であるが、原料から気相反応を経て反応中間体ができ、その反応中間体が基板表面に移動し、表面反応を経て膜になるというモデル（Fig.1）で、様々な実験条件における  $Y_2O_3$  の成膜速度を定量的にシミュレーションできることがわかっている。

これまで説明してきた、「成膜に直接寄与している分子の同定」、「表面反応の解析」、「気相反応の解析」の手続きにより、熱 CVD 過程のモデル化（律速の概念に基づく）および反応速度式の構築を行うことができ、本研究の目的であった、「机上での、装

置設計の最適化,成膜条件の評価および改良法の検討」を行う方法の構築ができたといえる。

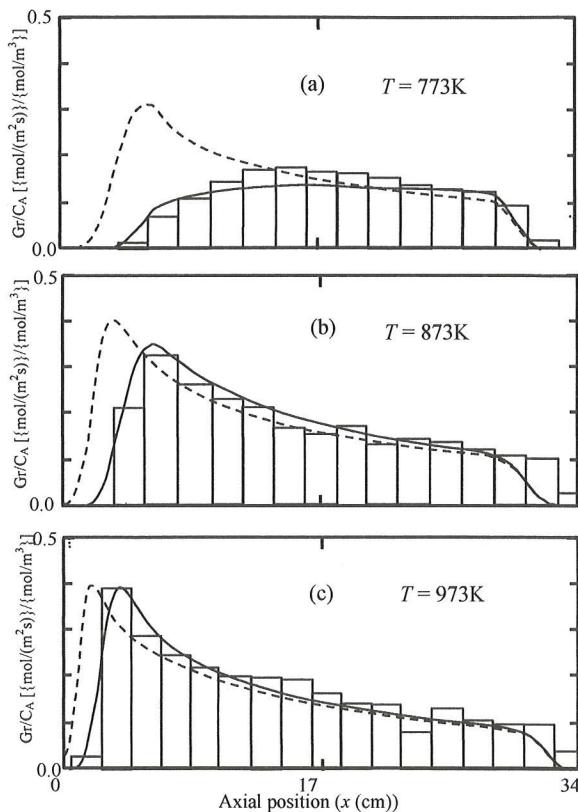


Fig. 6 Growth rate of  $\text{Y}_2\text{O}_3$

ここで解説した一連の方法により, $\text{ZrO}_2$ , $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,酸化ニオブ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ )<sup>8)</sup>などの熱CVDについてモデルおよび反応式の導出に成功している。当然,Fig.1 の様な単純な反応過程で表せないことも多々あると思われるが、この方法で物質移動,表面反応,気相反応など様々な知見が得られることは確かであり、妥当な反応モデルを見つける可能性がある。例えば、酸化亜鉛( $\text{ZnO}$ )<sup>9)</sup>については Fig.1 のモデル式ではその成膜速度が説明できなかったが、反応中間体から原料に戻る逆反応を考慮したモデルを再構築することで成膜速度を定量的に説明することに成功している。また、このような方法で求めた、“反応中間体”, “表面反応速度”, “気相反応速度”などは“科学的”にどのような意味があるかという疑問もあると思われるが、本研究で行っているのは、“律速の概念に基づく”反応モデルおよび実験式の構築であり、実際に存在する何らかの分子や反応過程と直接的なつながりがあるという保障はない。しかし、成膜速度を予想するという“工学的”要望を満たすには充分だと思われる。

## 6. 反応モデルの応用例

最後に、本稿で説明したような“反応モデル”に基づき、実用の熱CVD装置内の成膜速度を解析した例を紹介する。熱CVDによる三塩化シリコン( $\text{SiHCl}_3$ )からのSiの析出の成膜では、気相反応は無く  $\text{SiHCl}_3$  が直接基板表面にきて反応し Si が析出するという反応モデル式で成膜速度ができると報告されている<sup>10)</sup>。この熱CVDには Fig.7 に示すような反応器(モデル化している)が用いられている。反応器の入口・出口を中央部より低くし、膜

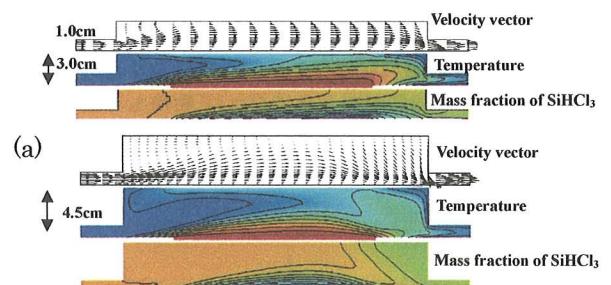
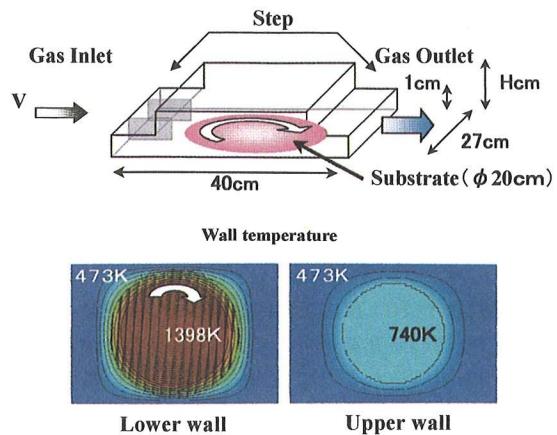


Fig. 8 Simulation results about Si CVD process

の均一性向上のために、基板(1398K)を回転している。基板と相対する壁は輻射により熱せられている。Fig.8 に 3 次元シミュレーションした高さが異なる反応器(中央部 3cm, 4.5cm の場合)内の成膜速度分布の例を示す<sup>11)</sup>。上から、流れ方向に水平な中央断面での速度ベクトル、温度分布、濃度分布(a)、基板回転による均一効果を無視した成膜速度分布(b)、回転を考慮した基板内の成膜速度分布(c)である。詳細は説明しないが、高さが 1.5cm 増しただけで、自然対流の影響が増大し、基板内での成膜速度分布が著

しく不均一になっている。結果として(c)に示すように、4.5cmの高さの反応器では、回転方向の成膜速度分布の均一化をはかっても、径方向に著しく成膜速度が不均一になっている。本研究<sup>11)</sup>は、高さの影響だけでなく、原料濃度、基板回転速度、流速などが及ぼす成膜速度の影響について詳細に論じ、成膜条件の最適化や装置の改良の提言も行っている。

## 7. おわりに

本稿で解説した内容は、反応工学的見地から、熱CVDの成膜速度についての一連の研究結果である。これらの方法から構築した反応モデルを組み込むことで、工場で使用している大型の反応器内の成膜速度分布や必要に応じてミクロスケールの成膜速度分布も予測可能であり、机上での最適化も行える。しかし、膜を材料として考えた場合、本当に問題となるのは、その物性であり、例え成膜速度が均一でトレンチのカバレッジが良くても、物性が要求を満たさなければ、そのCVDプロセスは使用できない。残念ながら、現状では、物性に関して確立したモデル化手法は無い。しかし、今後の理論的研究や実験的研究により目的とする物性と成膜条件との相関が明らかになれば、物性も考慮したコンピュータシミュレーションを行う事が可能になり、より実用的な机上での成膜条件の最適化や装置設計が行えるようになるものと期待される。

### 謝辞

本解説で紹介した研究は、九州大学先導物質化学研究所の今石宣之教授、安廣祥一博士をはじめ多数の研究者および大学院生、学生との共同研究によるものである。また、最近の研究の一部は日本学術振興会（基盤研究(C)(NO. 16560671, 2004–2005)）および東海大学工学部より資金の援助を受け、行った。ここに感謝の意を表す。

### 参考文献

- 1) 化学工学会編:CVDハンドブック朝倉書店,1991
- 2) M.E. Coltrin, R.J. Kee and J.A. Miller: A Mathematical Model of the Coupled Fluid Mechanics and Chemical Kinetics in a Chemical Vapor Deposition Reactor, *J. Electrochem Soc.* **131** (1984) 425.
- 3) M.E. Coltrin, R.J. Kee and J.A. Miller: A Mathematical Model of Silicon Chemical Vapor Deposition: Further Refinements and the Effects of Thermal Diffusion, *J. Electrochem Soc.* **133** (1986) 1206.
- 4) Y. Shimogaki and H. Komiya: Chemistry of chemical vapor deposition of Si, Proc. 11th Int. Conf. On Chemical Vapor Deposition, Electrochem. Soc., Seattle, USA, 1990 (1990) 304.
- 5) H. J. Kim, Y. Egashira and Komiya: Temperature dependence of the sticking probability and molecular size of the film growth species in an atmospheric chemical vapor deposition process to form AlN from AlCl<sub>3</sub> and NH<sub>3</sub>, *J Chem. Vap. Dep.* **1** (1992) 20.
- 6) Y. Akiyama, H. Murakami and K. Shitanaka: Reaction analysis of TiO<sub>2</sub> CVD using TTIP to be published
- 7) Y. Akiyama, T. Sato and N. Imaishi: Reaction analysis for ZrO<sub>2</sub> and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin film growth by LPCVD using  $\beta$ -diketonate complexes *J. Cryst. Growth* **147** (1995) 130.
- 8) Y.S. Shin, M. Yoshida, Y. Akiyama, N. Imaishi and S.C. Jung: Preparation of lithium niobate thin film by thermal CVD, *Jpn. J. Appl. Phys.* **42** (2003) 5227.
- 9) 鄭相鐵, 今石宣之, 朴興吉: 化学工学論文集: 酢酸亜鉛を原料とするZnOのLPCVDにおける圧力の効果 **21** (1995) 358.
- 10) H. Habuka, M. Katayama, M. Shimada and K. Okuyama: Three dimensional Calculation of Si Epitaxial Thin-Film Growth using Transport and Epitaxy Model for SiHCl<sub>3</sub>-H<sub>2</sub> System, *J. Jpn. Assoc. Crystal Growth* **23** (1996) 2
- 11) 安廣祥一, 申永植, 今石宣之, 秋山泰伸: 枝葉式CVD装置によるシリコンエピタキシャル成長の数値解析, 化学工学論文集 **30**(2004)22.