

Thin Film Formation by Particle Precipitation aided Chemical Vapor Deposition

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2017-12-08 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: Takimoto, Akira メールアドレス: 所属:
URL	https://doi.org/10.24517/00049259

This work is licensed under a Creative Commons
Attribution-NonCommercial-ShareAlike 3.0
International License.



KAKEN

1992

16

化学気相成長法による 薄膜製造の高効率化

(研究課題番号 03650177)

平成4年度科学研究費補助金(一般研究(C))研究成果報告書

平成5年3月

研究代表者 滝本 皓
(金沢大学工学部教授)

K1111
1992
15

化学気相成長法による 薄膜製造の高効率化

(研究課題番号 03650177)

平成4年度科学研究費補助金（一般研究（C））研究成果報告書

平成 5 年 3 月

研究代表者 滝 本 昭
(金沢大学工学部教授)



8000-24298-2

金沢大学附属図書館

は し が き

本成果報告書は、平成3年、4年度の2箇年にわたり、一般研究(C)として文部省科学研究費の補助を受けて行われた研究結果をまとめたものであり、その研究組織および研究経費、さらにその成果として発表された研究論文は以下のとおりである。

研究組織

研究代表者： 滝本 昭（金沢大学工学部・教授）

研究分担者： 林 勇二郎（金沢大学工学部・教授）
多田 幸生（金沢大学工学部・助手）

研究経費

平成3年度 1,600千円

平成4年度 500千円

計 2,100千円

研究発表

口頭発表

○滝本・林・清水・半田，「GET法における超微粒子の生成と性状」
日本機械学会熱工学部門講演論文集，1991年11月30日

○滝本・林・多田，「PPCVDにおける微粒子の生成機構」
日本伝熱学会北陸信越支部講演会，1993年5月予定

研究成果

目次

I.研究の目的と概要

II.微粒子生成・捕集理論

- 1.微粒子の生成および成長理論
- 2.微粒子の成長を伴う場の速度論

III.実験装置と方法

- 1.実験装置
- 2.実験方法

IV.結果および考察

- 1.生成微粒子の性状
- 2.微粒子性状と操作パラメータ
- 3.微粒子膜の生成
- 4.微粒子生成・輸送機構

V.まとめ

I. 研究の目的と概要

化学気相成長(CVD)法による薄膜は、バルク材と異なる耐摩耗、耐酸化、低光損失、高強度および超伝導性などの優れた特性を示し、半導体分野のみならず一般材料分野においてもその広範囲な用途から将来性が注目されている。しかし、材料としてこれらの特性を十分に活用するためには、膜厚と組織の均一性及び高い定着性が必須であり、従って薄膜製造においてはこれらの条件を含めた生産性の高さが要求されることになる。

CVD法は、競合技術としてのPVD法およびプラズマ溶射などに比べて、薄膜としてのつきまわりが良好で密着性に優れ、その装置も比較的低廉であるなど量産向の特徴を有する一方、高い基板温度が必要となるため基板材料の選択の自由度が小さく、また、基板の大きさに制約をうけるなどの難点も有する。従って、それらの欠点を補い、さらに均一性・量産性の向上を目指した研究開発が進められている。しかしながら、これまでの技術はあくまでも経験的に得られた実験データにもとづいているにすぎず、新しい概念にすぐに対応できる状況ではなく、ここに輸送反応現象論的な追究が必要となる。

本研究は、CVD薄膜が工業材料として先導的な役割をもつ上でも不可欠である膜厚・組織の均一化の制御を含めた生産性の高い製造技術を確立することを目的に、気相で生成した微粒子を基板に堆積させ薄膜化するPPCVD(Particle Precipitation aided CVD)法を対象に基礎的プロセスについて追究したものである。具体的には、

- (1)原料ガス流中の核生成－拡散・輸送と基板上での凝集・成長の過程に対して、温度・濃度共存場における速度論を展開し、その過程を明らかにする。
- (2)微粒子生成とその衝突捕集による膜厚さ・表面構造に対する操作因子の影響を *in situ* な実験により明らかにし、理論との対比のもとで薄膜の成長機構を明らかにする。
- (3)高効率な装置の最適化の基礎を確立する。

本報告書の構成は以下の通りである。

“I.研究の目的と概要”では、本研究の社会的意義および目的が述べられる。

“II. 微粒子生成・捕集理論”では、核生成、微粒子成長、微粒子動力学、ならびに基板上への捕集などについての基礎理論を示し、気相中での反応－生成－成長する微粒子の動力学的挙動を伴う対流熱・物質移動と捕集についての理論解析および解法が示される。

“III. 実験装置と方法”では、本研究で用いた実験装置の概要と実験方法について述べられる。

“IV. 結果および考察”では、生成微粒子の代表的な特性、各種操作パラメータの影響、および、II.で述べた理論解析より得られた結果との比較検討により微粒子の生成輸送機構が明らかされる。

“V. まとめ”では各章で述べた内容につき総括的に述べられる。

II. 微粒子生成・捕集理論

微粒子堆積化学気相成長(PPCVD)法の高効率化においては、気相中での反応－生成－成長する微粒子の動力学の挙動を伴う対流熱・物質移動問題が基本となる。本章では、基本的素過程となる核生成、微粒子成長、微粒子の動力学について基礎理論を示し、不活性ガス雰囲気での強制対流場を対象とした超微粒子の生成・捕集プロセスについて、凝縮性気体を含む対流場、特に熱力学的不安定場における熱・物質同時移動の取扱いのもと解析する。

1. 微粒子の生成および成長理論

微粒子の生成は、気相中に含まれる凝縮性気体（ここでは反応蒸気）の過飽和に基づくものであるが、臨界となる過飽和度 $S_{crit}=P_{crit}/P_{sat}$ は外部核の存在の有無、核の性質、分子のゆらぎ等に関連し、自己核生成で代表される臨界過飽和モデルと外部核生成による飽和モデルの両モデルが理論の根底となる。本研究で対象としている系においては外部核が比較的少ないと考えられるので、ここでの議論はゆらぎにより分子が多数集合し核を生成する自己核生成に基づく臨界過飽和モデル(Critical Supersaturation Model : CSM)に限定される。

次に、発生した微粒子が気流中で輸送される過程において周囲が過飽和状態にある場合には蒸気の付着により微粒子は成長し、さらにこれらの微粒子相互の衝突のため、凝集体による成長も生じる。そして最終的には、このように生成した微粒子が気流から分離・捕集される。以上のような微粒子の生成機構と輸送・成長過程を模式的に示すと、Fig. 2-1のようになり、以下にこれら各過程についての基礎理論を詳述する。

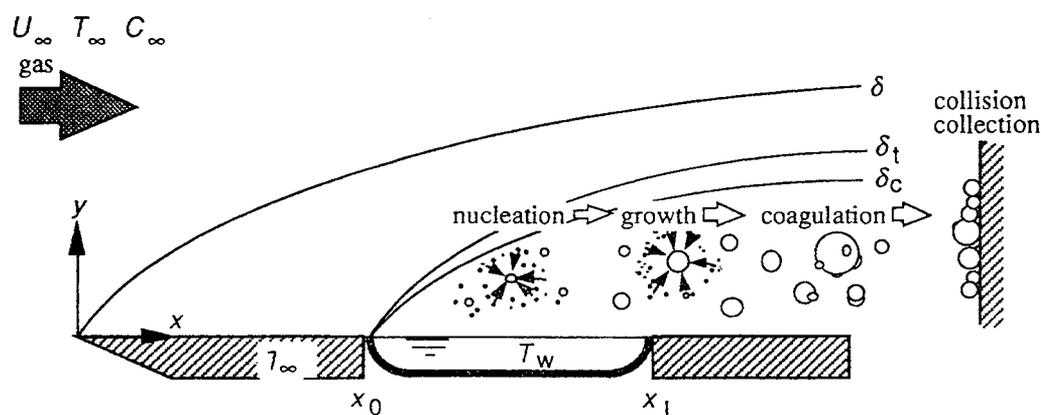


Fig.2-1 Physical and coordinate system

(1) 自己核生成と臨界過飽和モデル

実際の蒸気圧 P_v が温度に対する飽和蒸気圧 P_{vsat} より大きい過飽和状態では、分子が凝集しクラスターを生成する。クラスターの生成過程は分子運動により説明される。過飽和状態下での分子あるいは原子はブラウン運動し、他のガス分子との衝突により運動エネルギーが減衰され、解離確率の低下により単原子(monomer)が集合したクラスター(10^3 particles: $3 \sim 4$ nm)を形成する。この際、核生成のモデルとしては、モノマーによる微粒子生成を仮定した i)古典的核生成モデル(classical nucleation model)と、モノマーの凝縮にクラスター間の凝集も考慮した ii)凝縮モデル(coagulation model)があるが、ここでは対流場での連続体としての取り扱いが可能が前者のモデルを適用する。

すなわち、半径 r の球状クラスターを生成する場合の自由エネルギー変化 ΔF_r は次式で与えられる。

$$\Delta F_r = 4\pi r^2 \sigma + \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta f_v \quad (2-1)$$

蒸気相を基準とした自由エネルギー変化は、

$$\Delta f_v = -\frac{kT}{V\beta} \ln\left(\frac{p}{p_{sat}}\right) \quad (\text{Kelvinの式}) \quad (2-2)$$

ここで、 σ は液滴の表面エネルギー、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度、 V は液相において1分子の占める体積である。式(2-1)の ΔF_r は、半径 r との関係において半径 r^* で極大値 ΔF_{r^*} をとる。 $r < r^*$ のクラスターは不安定で蒸発しやすく、 $r > r^*$ では安定な核となる。ここで、 r^* は臨界半径、そのクラスターを臨界核と呼び、 r^* は次式で与えられる。

$$r^* = \frac{2\sigma M}{RT\rho \ln(p/p_{sat})} \quad (\text{Thomson-Gibbs の式}) \quad (2-3)$$

ここで、 M は蒸気の分子量、 R はガス定数、 ρ は密度である。

ただし、蒸気からの結晶核生成の場合は、結晶の表面エネルギーは結晶面により、また表面に存在するkinkの数により異なる。表面エネルギーが結晶面によって異なることを考慮すると、結晶の全表面エネルギーは $\sum \sigma_i A_i$ となる。ここで、 σ_i 、 A_i はそれぞれ i なる結晶面の表面張力と面積である。各結晶面についての σ_i の値は未知であるので、 $\sum \sigma_i A_i$ は近似的に液滴核のように取り扱われる。

さらに、核生成速度 I は、 n 個の臨界クラスターに蒸気分子が1個付着する過程の速度と

して次式で与えられる。

$$I = Z_c (4\pi r^2) \frac{p_v}{2\pi n k T} \frac{p_v}{k T} \exp\left(-\frac{4\pi\sigma r^{*2}}{3kT}\right) \quad (\text{Zeldovich-Becker-Doring}) \quad (2-4)$$

(2) 微粒子の成長過程

過飽和蒸気分子と微粒子が混在するとき、蒸気分子が微粒子に付着し微粒子は成長する。Fig.2-2に示すように、蒸気分子は微粒子表面から平均自由行程までの領域 (Knudsen zone) では分子衝突により移動し、この外側の領域 (Continuum region) では自己拡散により移動する。各領域における単位時間あたりの物質移動量は次式で与えられる。

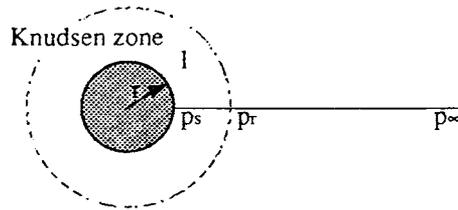


Fig.2-2 Particle growth model

(Knudsen 領域) $r_0 < r < r_0 + l$

$$\Phi_{r_0} = 4\pi r_0^2 \xi \left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{1/2} (p_r - p_s) \quad (2-5)$$

(Continuum 領域) $r > r_0 + l$

$$\Phi_{r_0+l} = 4\pi (r_0 + l)^2 \alpha M \frac{M(p_\infty - p_r)}{RT} \quad (2-6)$$

いま、蒸気の輸送が定常状態とすれば、拡散輸送は次の拡散方程式で表わされる。

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{dp}{dr} \right) = 0 \quad (2-7)$$

境界条件は、

$$r = r_0 + l; p = p_r$$

$$r \rightarrow \infty; p = p_i$$

で与えられる。式(2-7)を境界条件のもとで解くと次式が得られる。

$$\frac{p - p_i}{p_r - p_i} = \frac{r_0 + l}{r} \quad (2-8)$$

式(2-8)を r で微分すると、

$$\frac{dp}{dr} = \frac{-(r_0 + l)(p_r - p_i)}{r^2} \quad (2-9)$$

となり、 α_M は次式で与えられる。

$$\alpha_M = -\frac{D(dp/dr)_{r_0+l}}{p_r - p_i} = \frac{D}{r_0 + l} \quad (2-10)$$

式(2-5) および(2-6) で、両者の連続性から $\Phi_{r_0} = \Phi_{r_0+l}$ とすれば次式が得られる。

$$p_i - p_r = \frac{r_0^2 \xi}{(r_0 + l)D} \left(\frac{RT}{2\pi M} \right)^{1/2} \frac{p_i - p_s}{1 + \frac{r_0^2 \xi}{(r_0 + l)D} \left(\frac{RT}{2\pi M} \right)^{1/2}} \quad (2-11)$$

式(2-9) に式(2-10), (2-11)を代入すれば微粒子質量 m の時間変化が次式で求められる。

$$\frac{dm}{dt} = \frac{4\pi r_0^2}{RT} \frac{DM(p_i - p_s)}{\frac{D}{\xi} \left(\frac{2\pi M}{RT} \right)^{1/2} + \frac{r_0}{1+l/r_0}} \quad (2-12)$$

従って、微粒子半径の時間変化 $dr/d\theta$ は次式となる。

$$\frac{dr}{d\theta} = \frac{\Phi}{4\pi r_0^2 \rho_0} = \frac{1}{\rho_L RT} \frac{DM(p_i - p_s)}{\frac{D}{\xi} \left(\frac{2\pi M}{RT} \right)^{1/2} + \frac{r_0}{1+l/r_0}} \quad (2-13)$$

(3) 微粒子の動力学

気流中に懸濁する微粒子は様々な力を受け、気流とは異なる速度で運動し輸送される。ここでは単一微粒子としての取り扱いのもと微粒子に作用する各種の力について検討する。

通常の大気場において微粒子に作用する力には、微粒子径および場のポテンシャルに関連して、(i)抗力(粘性抵抗)、(ii)重力、(iii)浮力、(iv)媒質気体の温度勾配による力(熱泳動)、(v)濃度勾配による力(拡散泳動)、(vi)圧力勾配による力、(vii)表面摩擦によるエネルギー損失に伴う力などが考えられる。これらの中で(vi),(vii)の力は他に比して微小であり一般には無視できるので、以下では(i)～(v)について詳述する。

(i) 抗力(粘性抵抗) F_D

ストークスの式を補正した次式で与えられる。

$$F_D = 6\pi\mu r v / C_c \quad (2-14)$$

ここで、 v は媒質気体に対する微粒子の相対速度、 μ は媒質気体の粘性係数であり、 Ccl はCunninghamの補正係数である。

(ii)重力による力 F_g

$$F_g = \frac{4}{3}\pi r^3 \gamma_p \quad (2-15)$$

(iii)浮力： F_D

$$F_D = \frac{4}{3}\pi r^3 \gamma_G \quad (2-16)$$

ここで、 r は微粒子半径、 γ_p は微粒子の比重量、 γ_G は媒質気体の比重量である。

(iv)媒質気体の温度勾配による力（熱泳動）

気体に浮遊している微粒子に温度勾配が存在すると、微粒子は高温側の媒質気体分子から、低温側よりも大きな運動量を与えられ、その結果高温側から低温側に向かって力を受けて移動する。これを熱泳動といい、冷たい物体表面には微粒子が沈着する。微粒子径が、気体の平均自由行程とほぼ同じ大きさである場合には、温度勾配による力を高温、低温両側の気体分子の衝突による運動量の差として媒質との相対速度は次式で求められる。

$$v_T = -\frac{rp\lambda}{12\mu T} \left(1 + A\frac{\lambda}{r}\right) \frac{dT}{dx} \quad (2-17)$$

ここで、蒸発面上の境界層内1mmで 100°C 変化するとすると、 $v_T=1.0\times 10^{-3}(\text{m/s})$ となる。

また、式(2-17)より、温度勾配による力 F_T は次式となる。

$$F_T = \frac{\pi d^2 p \lambda}{2T} \frac{dT}{dx} \quad (2-18)$$

以上の微粒子に作用する各外力について、粒子径との関係を計算すると微粒子径 $0.5\mu\text{m}$ 程度の微粒子は(ii), (iii), (iv)の力による影響をほとんど受けず、また微粒子の慣性力も小さいことから生成直後に気流速度と同一の速度で運動するものと考えられる。

(4)微粒子の凝集体

微粒子の凝集については、ブラウン運動、速度勾配、乱流場によるもの等が挙げられる。本研究で対象とする系においては、ブラウン運動による凝集が重要であり、以下ではこれについて詳述する。

拡散衝突による微粒子の凝集についてはSmoluchowskiの理論的取り扱いにより以下

のように考えられる。半径 r_1 , r_2 , 微粒子数濃度がそれぞれ n_1 , n_2 からなる気流中に浮遊している微粒子を考える。半径 r_1 の微粒子に対し半径 r_2 の微粒子がブラウン運動によって拡散衝突するときの単位時間あたりの衝突数は次式で表わせる。

$$p_{12} = r_{12}D_2n_2 \quad (2-19)$$

ここで, $r_{12}(=r_1+r_2)$ は衝突有効半径である, 従って, 単位体積当たりの全微粒子の衝突数は次式となる。

$$p = p_{12}n_1 = 4\pi R_{12}D_2n_1n_2 \quad (2-20)$$

しかし, 実際には半径 r_1 の微粒子もブラウン運動によって運動しているので, この場合の有効拡散係数 D_E は半径 r_1 , r_2 の微粒子の平均2乗飛程を, ΔX_1^2 , ΔX_2^2 とすると,

$$2D_E = (\Delta X_1 + \Delta X_2)^2 = \Delta X_1^2 + \Delta X_2^2 \quad (2-21)$$

すなわち, $D_E=D_1+D_2$ より

$$p_{12} = 4\pi(r_1 + r_2)(D_1 + D_2)n_1n_2 \quad (2-22)$$

単分散微粒子 (同一半径 r , 微粒子数濃度 n の時), $r_1=r_2=r$, $D_1=D_2=D$ となるので,

$$p = p_{12}/2 = 8\pi Drn^2 \quad (2-23)$$

1回の衝突凝集によって2個の微粒子が失われ, 新しく1個の微粒子が生成されるので, 衝突凝集の確率が粒径にかかわらず一定であるとすれば, 微粒子数濃度の変化は,

$$\frac{dn}{dt} = -K_0n^2 \quad (2-24)$$

ここで,

$$K_0 = 8\pi Dr = \frac{4kT}{3\mu} \left(1 + A \frac{\lambda}{r}\right) \quad (2-25)$$

となり, これを半径 r の微粒子の凝集定数という。

式(2-24)を $t=0$ で $n=n_0$ の初期条件のもとで解くと次式が得られる。

$$n = \frac{n_0}{1 + K_0n_0t} \quad (2-26)$$

凝集による個数濃度の減少の直接的な結果として粒径は増加する。閉じた系内の微粒子の質量は一定であり, 単位体積あたりの質量も凝集によって変化することはない。凝集した微粒子も球形であるとし, 初期の微粒子径 d_0 , 時刻 t における微粒子径 $d(t)$, 微粒子密度 ρ_p とすれば,

$$n_0 \rho_p \frac{\pi}{6} d_0^3 = n \rho_p \frac{\pi}{6} (d(t))^3 \quad (2-27)$$

従って、

$$d(t) = d_0 (1 + K_0 n_0 t)^{1/3} \quad (2-28)$$

となり、粒径の時間変化が得られる。

ただし、粒径が小さくなって $2r \ll \lambda$ となると、微粒子表面から λ の領域内ではガス分子の衝突と似た取り扱いが必要となる。この場合、凝集定数を K とすると、

$$K = K_0 \beta \quad (2-29)$$

ここで、

$$\beta = 1 / (1 + 4D / rG) \quad (2-30)$$

G : ガスの平均速度

(5) 微粒子の壁面衝突と付着捕集

微粒子分散系から微粒子を捕集するためには、微粒子と流体との間に相対運動を起こさせる何らかの外因を要する。すなわち、微粒子を流線からはずれて壁方向に移動させることが必要となる。その要因としては、微粒子自身の動力的性質である慣性とブラウン運動、およびエネルギー勾配場としての熱泳動力などがあげられる。

(i) 慣性捕集

流れている流体の速度ベクトルが急に変化すると、これまで流体と同じ運動をしていた微粒子は流れに追随できず流体との間に速度差が生ずる。このような微粒子の動力的性質を慣性と呼ぶ。慣性による微粒子の衝突効率は一 Stokes 数 $Stk = Cc \rho_p d^2 u / 9 \mu D$ のみの関数となる。 d は微粒子直径、 u は流速、 μ は粘性係数、 D は物体代表長さである。いま、直径 $0.5 \mu\text{m}$ の微粒子が直径 6mm の円板に 1m/s の速度で衝突するとすると $Stk = 4.3 \times 10^{-6}$ となり、慣性捕集はほとんど期待できないことがわかる。

(ii) ブラウン運動

気体に浮遊する微粒子は小さくなると分子運動と類似のランダム運動が活発となる。このため、壁近傍では分子拡散の場合と同様、濃度勾配が生じ、微粒子は壁方向へ拡散する。これをブラウン拡散と呼ぶ。いま、無限媒体中でブラウン運動する微粒子の t 秒間の絶対平均変位を x_B とすると、

$$x_B = \frac{4DT}{\pi} = \frac{4CckT}{3\pi^2 \mu d} \quad (2-31)$$

ここで、 $D=CckT/3\pi\mu d$ はブラウン拡散係数である。T=373KのArガス中で考えると $X_B=4.99\times 10^{-11}$ mと極めて小さく、ブラウン運動による捕集はほとんど期待できない。

(iii) 熱泳動

本研究で対象としているような微細な微粒子の場合には、捕集面を冷却して熱泳動力により捕集を行なうのが一般的である。基礎理論については上述した通りであるが、仮に冷却面近傍 1mmで50℃変化すると考えると、本実験の系では $V_T=1.2\times 10^{-3}$ m/sとなる。

以上より、本研究で対象としている粒径0.1～1.0 um程度の微粒子の場合は熱泳動による捕集が有効であると言える。

2. 微粒子の成長を伴う場の速度論

(1) 物理モデルと基礎方程式

本解析で取り扱う物理モデルおよび座標系をFig.2-1に示す。主流速度 U_∞ 、温度 T_∞ 、蒸気濃度 $\rho_{v\infty}(=0)$ の層流強制対流場に置かれた長さ X_0 の非加熱の助走部および後縁部を有する、長さ X_h で温度 T_w の一様加熱蒸発面からの熱・物質移動について解析する。即ち、温度および濃度場を求め、臨界過飽和蒸気圧を超える熱力学的不安定場における自己核生成、および微粒子の成長を解析し、また、微粒子数密度、粒径、蒸発量を求める。

Fig.2-3に臨界過飽和モデルにもとづく対流中での蒸発面上の境界層内蒸気圧プロフィールを示す。実線は蒸気分子の実際の蒸気圧を、破線は温度場に対応する飽和蒸気圧を示し、また、一点鎖線は自己核生成のための臨界過飽和蒸気圧($I=1$)を示す。同図(a)の場合、境界層内のあらゆる点においても実際の蒸気圧は臨界過飽和蒸気圧よりも小さく自己核生成は生じえない。しかし、同図(c)の状態ではスマッシング部分において実際の蒸気圧が臨界過飽和蒸気圧を超えており、この領域で自己核生成、すなわち微粒子が生成可能となる。同図(b)がその限界を表し、自己核生成のための臨界条件としては、実際の蒸気圧分布が臨界過飽和蒸気圧分布と接する条件(図中のN点)で与えられ、次式となる。

$$\frac{dp}{dy} = \frac{dp_{crit}}{dy} \quad p_N = p_{crit,N} \quad (2-32)$$

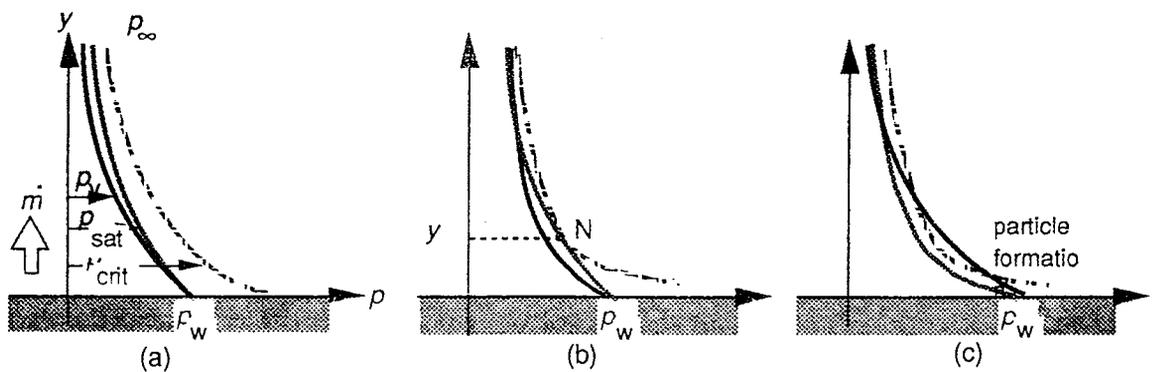


Fig.2-3 Vapor pressure profiles in boundary layer

解析にあたり，次の仮定をおく。

- (1)流れは層流二次元定常流である。
- (2)流体は粘性流で境界層近似が成立する。
- (3)物性値の温度に対する変化を無視し一定とする。
- (4)加熱（蒸発）開始点では温度，濃度は一様である。
- (5)加熱（蒸発）面の表面温度は一様かつ一定である。
- (6)物質移動による界面移動は無視する。
- (7)微粒子の気流に対する相対速度はない。
- (8)微粒子凝集，融合はない。
- (9)微粒子は加熱面からの輻射の影響を受けない。

[基礎方程式]

・エネルギー収支式

$$\rho C_p (u \frac{\partial T}{\partial x} + v \frac{\partial T}{\partial y}) = \frac{\partial}{\partial y} (\lambda \frac{\partial T}{\partial y}) + Lv \dot{\rho} \quad (2-33)$$

・蒸気物質収支式

$$\frac{\partial}{\partial x} (\rho_v u) + \frac{\partial}{\partial y} (\rho_v v) = D_v \frac{\partial^2 \rho_v}{\partial y^2} - \dot{\rho} \quad (2-34)$$

・微粒子物質収支式

$$\frac{\partial}{\partial x} (\rho_d u) + \frac{\partial}{\partial y} (\rho_d v) = D_d \frac{\partial^2 \rho_d}{\partial y^2} + \dot{\rho} \quad (2-35)$$

・分散微粒子群の質量密度

$$\rho_d = \frac{4}{3} \pi f \rho_L r^3 \quad (2-36)$$

・ガス-蒸気-微粒子の密度の関係

$$\rho = \rho_v + \rho_g + \rho_d = \rho_G + \rho_d \quad (2-37)$$

ここで，基礎方程式中の $\dot{\rho}^+$ は

$$\dot{\rho}^+ = 4\pi r^2 \rho_L f(dr/d\theta) \quad (2-38)$$

$$\frac{dr}{d\theta} = \frac{1}{\rho_L RT} \frac{D_v M (p_i - p_s)}{\xi \left(\frac{2\pi M}{RT} \right)^{1/2} + \frac{r_0}{1+l/r_0}} \quad (2-39)$$

p_s は，微粒子表面蒸気圧でありKelvinの式より， l は蒸気分子の平均自由行程であり次式で与えられる。

$$p_s = p_{sat}(T) \exp\left(\frac{2\sigma M}{\rho_L RT r}\right) \quad (2-40)$$

$$l = 0.709v(\pi M / RT)$$

[境界条件]

$$y = \infty; T = T_i, \rho_v = 0, \rho_d = 0$$

$$y = 0, 0 < x < x_0; T = T_i, \rho_v = 0, \rho_d = 0$$

$$y = 0, x_0 < x < x_L; T = T_i, \rho_v = \rho_{vsat}, \rho_d = 0$$

$$y = 0, x > x_L; \partial T / \partial y = 0, \partial \rho_v / \partial y = 0$$

$$p_v > p_{vsat}, \&l = 0; \dot{\rho}^+ = \frac{4}{3} \pi r^{*3} I \quad (2-41)$$

ここで I ， r^* は古典的確生成理論（Zeidovich-Becker-Doringの式）および（Tomsson-Gibbsの式）によって与えられる核生成速度式および臨界半径である。

$$r^* = \frac{2\sigma M}{RT \rho_L \ln(p_v / p_i)} \quad (2-42)$$

$$I = Zc(4\pi r^{*2}) \frac{p_v}{(2\pi mkT)^{1/2}} \frac{p_v}{kT} \exp\left(-\frac{4\pi\sigma r^{*2}}{3kT}\right) \quad (2-43)$$

また，亜鉛の飽和状気圧 $p_{sat}(T)$ は，Clasius-Clapeyronの式より

$$p_{sat}(T) = \exp(19.589 - 15035/T) \quad (\text{Torr}) \quad (2-44)$$

式(2-44)において， $I=1(\text{Particle}/\text{cm}^3)$ としたときの臨界過飽和状圧は，

$$p_{v,crit}(T) = S_{crit}(T) p_{sat}(T) = \exp(15.486 - 8308/T) \quad (\text{Torr}) \quad (2-45)$$

となる。

以上の基礎方程式および境界条件より、場の温度 T および蒸気濃度 ρ_v が得られ、その結果、蒸発面からの質量流束は次式より求められる。

$$m = -D_v \frac{\partial \rho_v}{\partial y} \quad (2-46)$$

[無次元基礎式]

解析に際し、次の無次元数を用いる。

$$\begin{aligned} X &= u_i x / v, Y = y / x \cdot \text{Re}, U = u / u_i, V = v / u_i \\ \Theta &= (T - T_i) / (T_w - T_i), C = \rho_v / \rho_{vw}, W = \rho_d / \rho_{vw} \\ H_1 &= \frac{\rho_{vw} L_v}{\rho (T_w - T_i) C_0}, Z = \frac{v \rho}{u_i^2 \rho_{vw}} \end{aligned} \quad (2-47)$$

以上の無次元数を用いて基礎式及び境界条件を無次元化すると、以下のようになる。

・エネルギー収支式

$$U \frac{\partial \Theta}{\partial X} + V \frac{\partial \Theta}{\partial Y} = \frac{1}{\text{Pr}} \frac{\partial^2 \Theta}{\partial Y^2} + H_1 Z \quad (2-48)$$

・蒸気物質収支式

$$U \frac{\partial C}{\partial X} + V \frac{\partial C}{\partial Y} = \frac{1}{\text{Sc}} \frac{\partial^2 C}{\partial Y^2} - Z \quad (2-49)$$

・微粒子物質収支式

$$U \frac{\partial W}{\partial X} + V \frac{\partial W}{\partial Y} = Z \quad (2-50)$$

[境界条件]

$$\begin{aligned} Y &= \infty; \Theta = 0, C = 0, W = 0 \\ Y &= 0; \\ 0 < X < X_0; \Theta &= 0, C = 0, W = 0 \\ X_0 < X < X_L; \Theta &= 1, C = 0, W = 0 \\ X > X_L; \partial \Theta / \partial Y &= 0, \partial W / \partial Y = 0 \end{aligned} \quad (2-51)$$

(2) 数値解析

陰的差分法を用いて解析する。温度および濃度分布は蒸発面近傍、加熱(蒸発)開始点および終了点付近で大きな勾配をもつことから、精度を上げるために差分格子を X, Y 方向共に不等間隔で分割すると共に、前述の領域において細分化した。差分格子をFig. 2.4に示す。 Y 方向には中心差分、 X 方向には後退差分近似を用い、無次元基礎式を差分表示し、数値解析を行った。

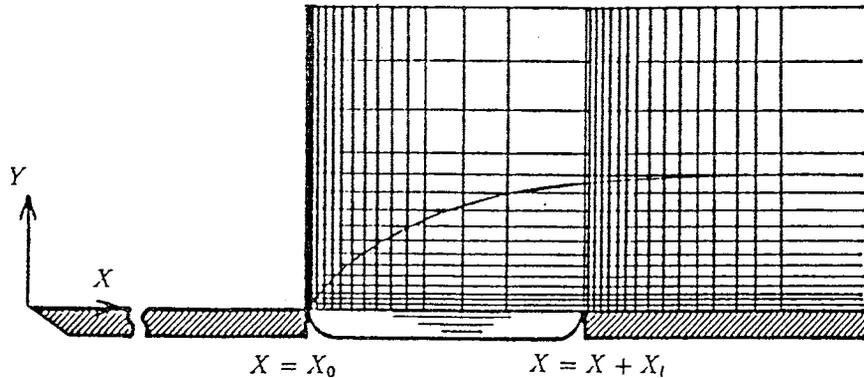


Fig.2-4

Fig.2-5に解法の手順をフローチャートで示す。まず、初期条件としてガス流速・温度および圧力、蒸発源温度、および X, Y 方向分割数を入力する。次いで差分格子間隔を決定し各諸量を計算する。

計算の手順は以下のとおりである。

- (1)ブラジウスの解より u, v を求める。
- (2) $Z_i, j=0$ とする。
- (3)エネルギー収支式より Θ を、蒸気物質収支式より C を算出する。
- (4) $C_{i+1, j} = C_{i+1, j} - C_{sat}(T_{i+1, j})$ を求め $\Delta C_{i+1, j} > 0$ の範囲を微粒子成長域とし、微粒子成長速度の式より Z を求める。
- (5) $Z_{i+1, j}$ の変化量が収束条件を満たすまで(3),(4)を繰り返す。
- (6)微粒子物質収支式より W を求める。
- (7)分散微粒子群の質量密度より r を求める。
- (8) X の最終値を越えていなければ、諸量を1ステップ前($i=i-1$)の値として ΔX_i 進んで(1)へ戻る。

計算は、 $T_i=25.0^\circ\text{C}$ 、 $T_w=500\sim 700^\circ\text{C}$ 、 $u_i=2.4\sim 4.8\text{ m/s}$ 、 $p_i=50\sim 200\text{ Torr}$ の範囲について行い、金沢大学情報処理センターFACOM M760-20を用い、代表的な計算時間は約200secであった。

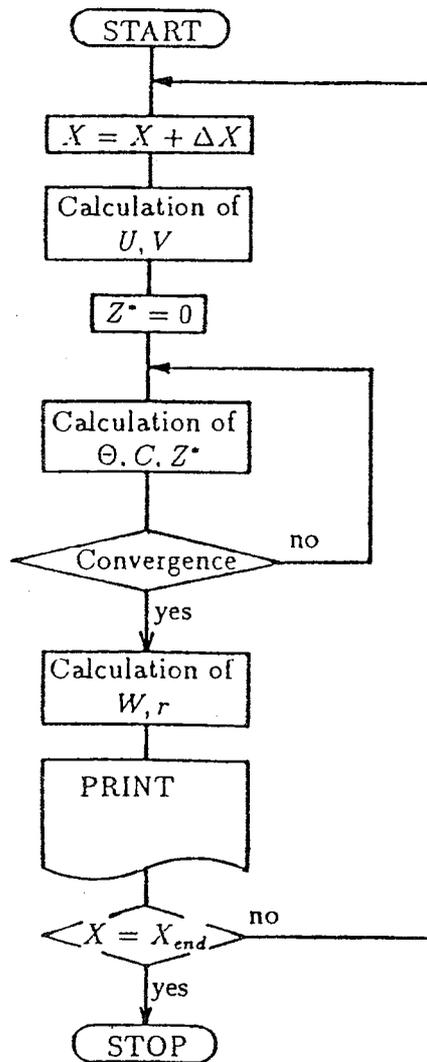


Fig.2-5 Flow-chart of numerical analysis

III. 実験装置と方法

1. 実験装置

本研究では、不活性ガス流中における加熱熔融金属（亜鉛）面からの金属原子の蒸発過程を対象に、気流中での核生成－成長による超微粒子の生成とその輸送，ならびに捕集機構について追求した。

実験装置の概要をFig.3-1に示す。装置は試験ダクト，試料金属(Zn)を加熱蒸発させる蒸発部，生成微粒子を捕集する捕集部からなる実験主要部，真空ベルジャ，真空排気系および測定系からなる。試験ダクトはFig.3-2に示すように底部に加熱蒸発部を有するダクトおよびチャンバーからなり，真空ポンプによる吸い込み型風胴構造となっている。ダクトは耐熱性のアスベストボード（厚さ6mm）製とし，流速を可変するためにダクトの高さが調節可能な構造（40×20～40mm）となっている。ダクト上面および側面は表面を平滑にするとともにふく射の影響を防ぐためにアルミ箔で覆い，底面は蒸発部の設定を容易にするために人工雲母（厚さ0.2mm）で覆われている。なお，チャンバーはダクト内に安定した流れが得られるようにその寸法を105x105x315mmとし，蒸発の様子が観察できるようにポリカーボネイト（厚さ5mm）製となっている。

加熱蒸発部には電気加熱法を用い，タングステンボート（日本電球工業製：15x40mm）が耐熱煉瓦に設置された銅製の電極に固定されている。試料温度の測定のために，2枚の厚さ1mmの板状試料金属の間に熱電対(φ0.2mm-クロメル・アルメル)が挿入されている。なお，通電加熱はトランスによる2次電圧，電流（最大6V,150A）をスライダックで変化させることにより調整される。生成した微粒子の捕集はφ6mmの円柱の先端に固定されたサンプリングプレートで行い，熱泳動力による捕集を促進させるために捕集面を水冷した。また，サンプリングプレート前面にシャッターを取り付けsynchronous motorで駆動することにより任意の時間の捕集が可能となっている。

給・排気系はベルジャ内を真空に排気した後一定の負圧にし，ダクト内に流れ場を生じさせる真空ポンプ，バルブなどの排気系と，Arガスボンベ（99.99% Ar），レギュレーターなどの給気系からなる。排気系はロータリーポンプ（ULVAC製D-330）および高真空用油拡散ポンプ（ULVAC製F-600）とこれらの切り換えおよび流量調整用バルブからなる。また，給気系はボンベからレギュレーターを介して銅管（外径6mm，内径4mm）によりベルジャに接続されており，一定流量のArガスが安定してベルジャ内に導入されるようになっている。測定計器としては，圧力測定に水晶真空計（ULVAC製GX-1）が，流速測定に熱線風速計（Kanomax）が，また，蒸発源温度測定にPen

Recorder (YEW製) が用いられた。なお、熱電対その他の計測用配線および配管は、ベルジャ側壁のハーメチックシールを介して接続されている。

2. 実験方法

まず、実験前処理として、加熱用ボートをサンドペーパーを用いて酸化膜などを除去した後、エタノールを用いて油分を取り除く。そして、試料金属(Zn, 約4g)をHCl水溶液(50%)によりマクロ腐食を行った後、油分が付着しないようにピンセットで加熱用ボートに設置する。蒸発量の測定のために、この加熱用ボートを、試料金属片および温度測定用熱電対とともに精密天びんで計量する。その他、捕集部は純水を用いて超音波洗浄され、ダクトおよびチャンバー内はエタノールを用いて清掃された。

以上の処理の後、実験準備として加熱用ボートをダクト中に設置し、ダクト底面の雲母板、ボート、蒸発用金属片が平滑面となるように調整する。次に、捕集部中央の所定の位置にサンプリングプレートを装着し、サンプリングプレート前面をシャッターで隠蔽する。

実験は、Ar不活性ガス-亜鉛金属試量を用い、ガス圧力50~200Torr、流速2.4~4.8m/s、蒸発源温度600~700℃の範囲で変化させ、定常状態のもと生成微粒子の特性ならびに捕集の様相の測定観察を行ったものである。実験手順としては、まず、ロータリーポンプおよび油拡散ポンプを用いてベルジャ内を0.1Torr程度まで排気した後、拡散ポンプを停止する。この後、ベルジャ内にArガスを導入し、給気側のバルブの調整によりベルジャ内圧力およびダクト内の流速をそれぞれ所定の値に保つ。次に、加熱用ボートを所定の温度まで通電加熱し、蒸発源温度が定常となった時点で捕集部前面のシャッターを所定の時間開放し、気流中で生成した微粒子をサンプリングプレート上に付着捕集する。なお、この間捕集部には冷却水を流しておく。捕集完了後、再びシャッターを閉じ、蒸発源温度が定常になってから所定の時間(蒸発時間)経過した後、ボートの加熱用電源をOFFとする。そして、蒸発源温度が常温となってからサンプリングプレートを取り出す。

サンプリングは、捕集部中央の冷却面に取り付けられたサンプリングプレートに試料を付着させて行なうもので、本実験では微粉体試料であるため支持膜を浮遊する微粒子中におき、微粒子を含むガス流を当てることにより付着させる直接捕集法を用いた。ここで、サンプリングプレートとしては応研商事製一般用200-Aメッシュ(直径3mm 厚さ30um)の表面にカーボン支持膜(厚さ100~200A)を張ったものを使用した。

実験終了後、サンプリングプレートを取り出し導電性の良いグラファイトペーストでアルミニウムおよび真鍮製の観察用支持台に固定し、走査型電子顕微鏡(明石製作所製 ALPHA-25A)を用いて倍率5000~20000倍で観察および写真撮影を行なった。流

速は熱線流速計を用いて測定し加熱実験前に予め給気バルブの開閉度に対し校正した。

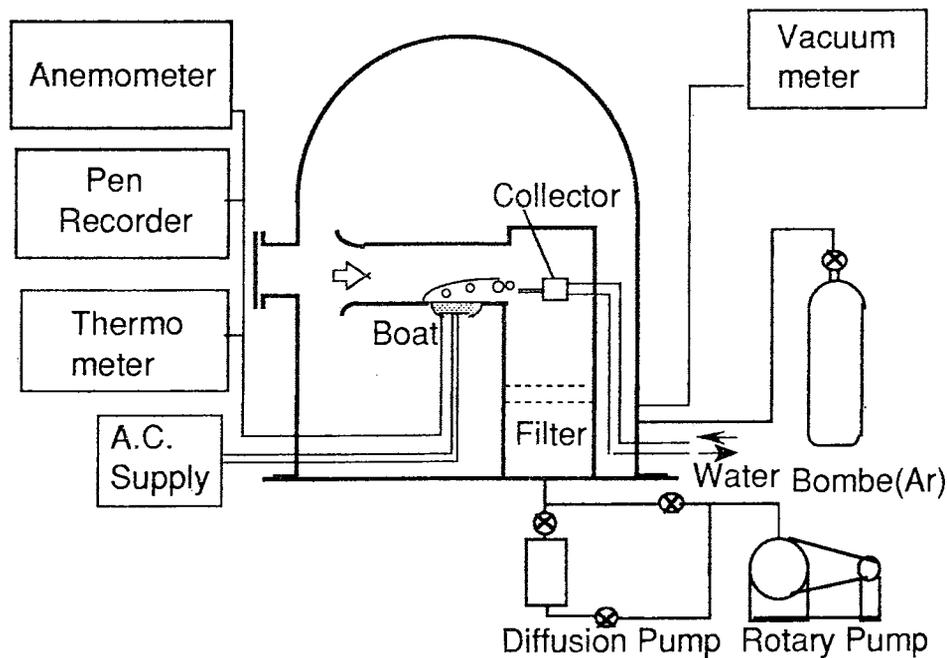


Fig. 3-1 Experimental apparatus

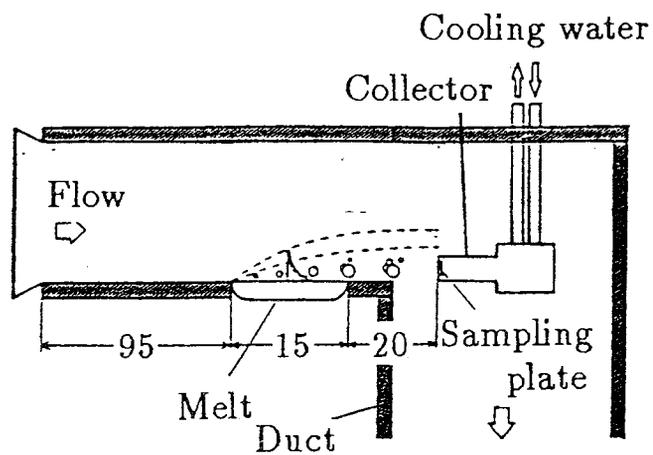


Fig.3-2 Test duct

IV. 結果および考察

1. 生成微粒子の性状

Fig.4-1に捕集された生成微粒子の代表例をSEM観察写真，ヒストグラムおよび対数確率線図で示す。観察される微粒子は同図に示されるように以下の4種類のものに分類できる。

- a) 晶癖微粒子： 六角形あるいは蝶型の投影面を呈し，3次元的形状としてZn特有のつづみ型の晶癖を有する単結晶微粒子。
- b) 球形微粒子： 円形の投影面を呈する球形の微粒子。
- c) 不規則形状微粒子： 結晶成長により多数の2次元核が結晶面上で生成・成長した微粒子。
- d) 凝集微粒子： 凝集により晶癖微粒子が合体し微粒子表面に多くの凹凸，また針状の突起が見られ不規則形状の微粒子。

上のSEM写真から得られる情報は一方向からの投影面のみであるため，粒子径の評価としては，投影面が六角形あるいは鼓形の晶癖を示す場合には代表径として図中の d を用い，球，楕円形あるいは不規則形状の粒子の場合には晶癖粒子の場合と同様に粒子の投影面積と同一の面積をもつ円の等価直径を代表径とする投影円相当径として処理した。この代表径は非球形粒子に対しては粒子の配向状態によって異なるが，多数個の粒子がランダムに配向している場合には，平均的な値を用いることは妥当であると考えられる。ここで，粒子の投影面積を S とすると投影円相当径は次式で与えられる。

$$d = 4 \cdot D / \pi \quad (4-1)$$

実験で得られるサンプルにおいては，これらの各種微粒子が混在しているため，以後データ処理は各形状パターンごとに分けて行った。

生成微粒子の一般的な例を同図にヒストグラムで示す。ここで，□部分は晶癖微粒子を■は不規則形状微粒子を表す。粒径分布の形状は粒径の大きいほうに尾をひいた非対称分布となっており，一般に自然分散体に適用される対数正規分布を示しているものと考えられる。従って，縦軸に粒径，横軸にその粒径未満である割合をとった対数確率紙上にこの分布をプロットすると，ほぼ直線性を示し，式(4-2)で与えられる対数正規分布に良く一致していると言える。以上のことから，本実験での生成微粒子の特性を表す指標として対数正規分布におけるメジアン径と幾何標準偏差を用い以下で

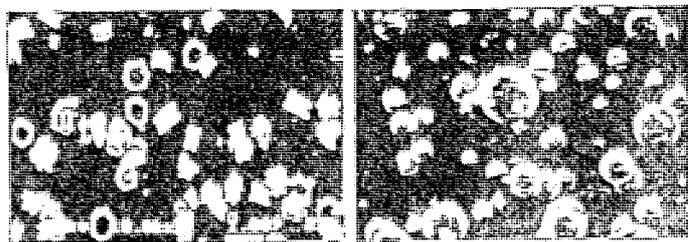
検討する。

$$f(d) = \frac{1}{(2\pi)^{1/2}} \exp\left\{-\frac{\ln d - \ln d_m}{2 \ln^2 \sigma_g}\right\} d(\ln d) \quad (4-2)$$

ここで、 d は粒子径、 d_m はメジアン径(個数中央径)、および σ_g は幾何標準偏差である。

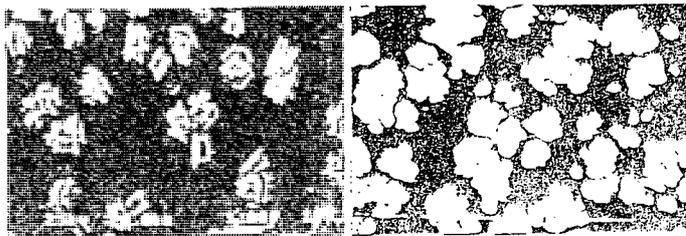
$$\ln \sigma_g = \ln d_{84\%} - \ln d_{50\%}$$

$$\sigma_g = d_{84\%} / d_{50\%} \quad (4-3)$$



(a) 晶粒粒子

(b) 球状粒子



(c) 不規則形状粒子

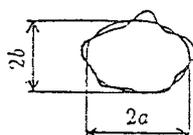
(d) 凝集粒子



(a)



(b)



$$c = \sqrt{4at}$$

投影円相当径

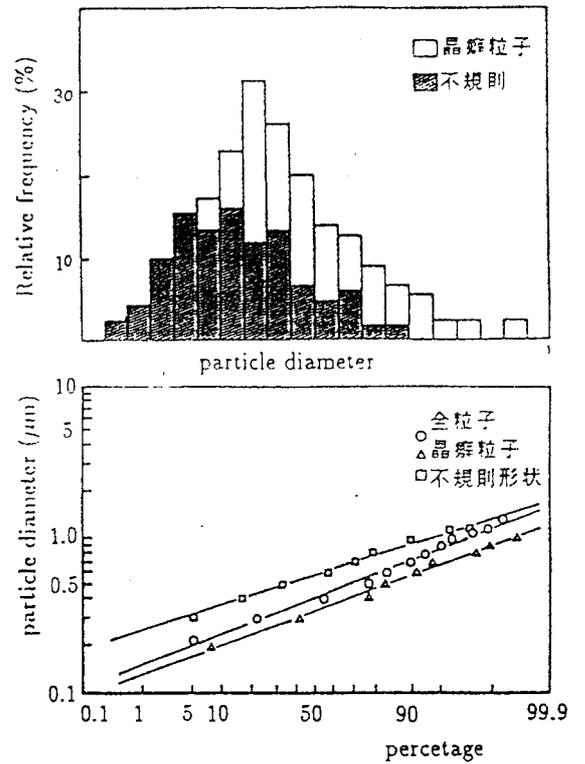


Fig.4-1 生成微粒子の代表例

2. 微粒子性状と操作パラメータ

(1) ガス流速の影響

Fig.4-2に、ガス圧力、蒸発源温度一定のもとガス流速を変化させた場合のSEM写真をヒストグラムとともに示す。Fig.4-3に $T_w=600$ および 700°C 、 $P_{Ar}=100\text{Torr}$ において主流速度 U を2.4, 3.6, 4.8m/sと変化させたときのメジアン径、微粒子数密度および幾何標準偏差の変化を示す。粒子性状については、流速による違いは顕著ではないが、僅かに流速の増加に伴い晶癖単結晶粒子の数が増す。一方、微粒子特性としては、メジアン径は流速増加にともないやや減少し、粒子数密度は僅かながら増加の傾向を示す。これは流速の増加により気流中における微粒子の滞在時間が短くなり、その結果成長時間と凝集時間が短くなるためであると考えられ、不規則微粒子の径の増加よりも裏づけられる。また、境界層内の核生成速度は流速にかかわらず一定であると考えられるが、流速が遅い場合には気流中における滞在時間が長いため、凝集の頻度が高く数密度が減少するため、幾何標準偏差も流速の増加に伴いやや減少の傾向を示す。

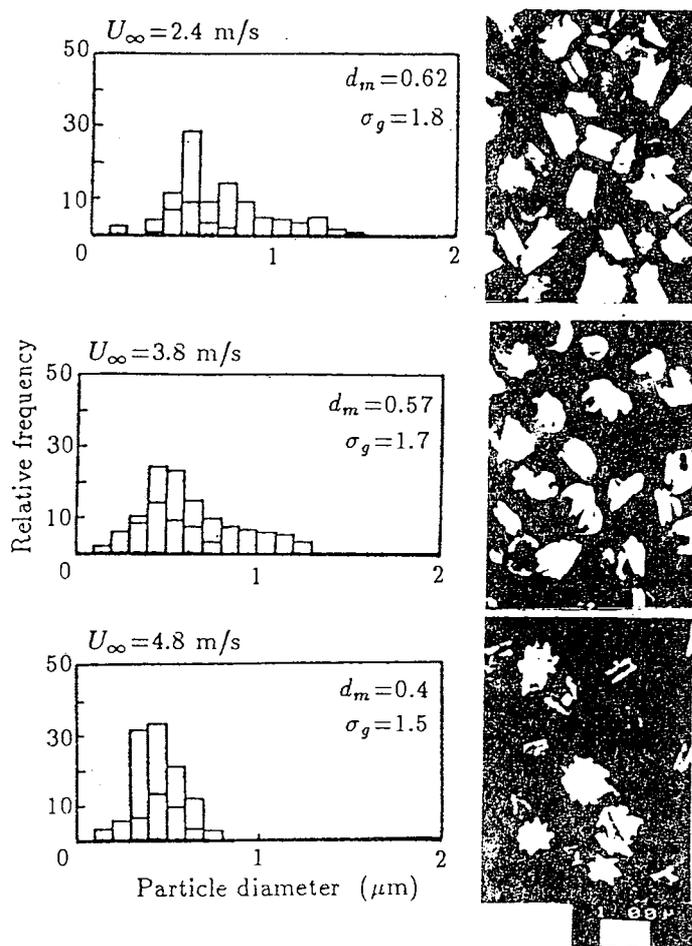


Fig.4-2 SEM photograph and Histogram (gas velocity)

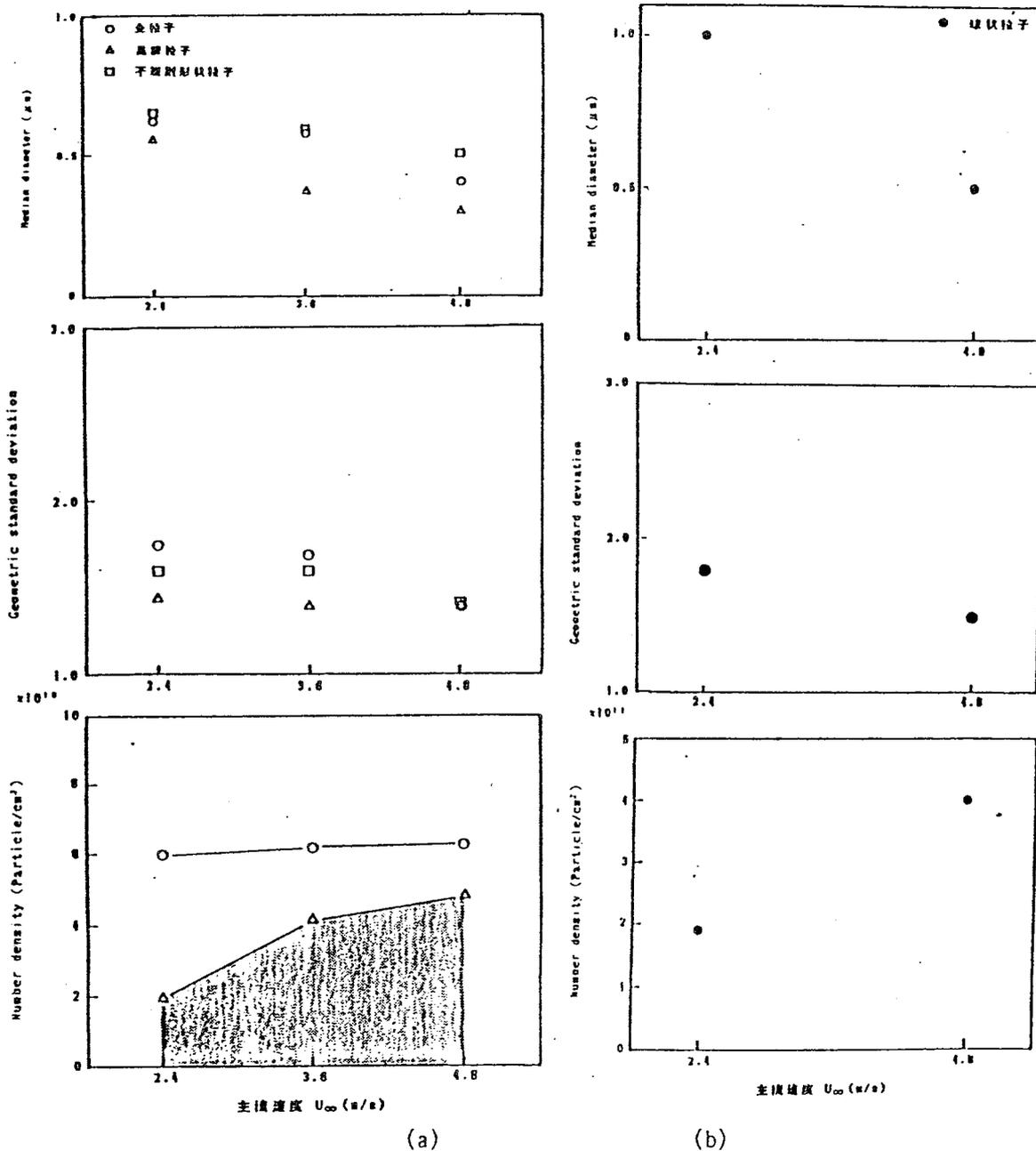


Fig.4-3 Variation of particle properties by gas velocity

Fig.4-4に、微粒子径および数密度と流速の関係についての実験結果を解析値と比較して示す。図中の解析結果はZeldovich factor=30，凝縮係数 $\xi=0.05$ として求めたものである。これより，流速の増加に伴い微粒子径は減少するが，核生成数は無関係にほぼ一定値をとることがわかる。解析結果は実験値とほぼ一致しており本解析の妥当性が明らかとなる。

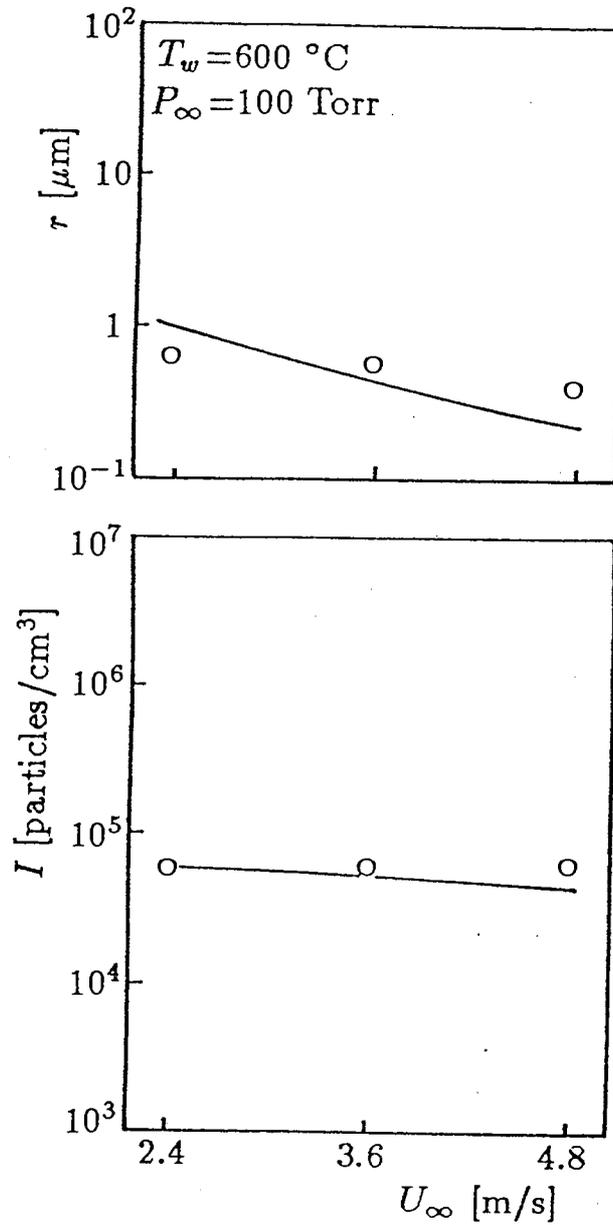


Fig.4-4 Particle diameter and number density (gas velocity)

z2)蒸発源温度の影響

Fig.4-5に流速，ガス圧力一定のもと蒸発源温度を変化させた場合のSEM写真をヒストグラムとともに示す。また，Fig.4-6に $U=2.4\text{m/s}$ および 4.8m/s ， $p_{Ar}=100\text{Torr}$ において蒸発源温度 T_w を $600,700^\circ\text{C}$ と変化させたときのメジアン径，微粒子数密度，幾何標準偏差の実験結果を示す。観察写真より，微粒子性状が温度上昇により晶癖微粒子および不規則形状微粒子から球状微粒子へと変化することがわかる。これは，蒸発源の温度上昇に伴い境界層内に試料金属の融点(420°C)以上の領域が壁面近傍から次第に気流側に拡大したことによるものと考えられる。一方，微粒子特性については，メジアン径および粒子数密度ともに蒸発源温度の上昇により増加の傾向を示す。これは，蒸発源温度の上昇により蒸発速度が増大し，境界層内の金属原子濃度が上昇することにより粒子の成長速度が増加するため，また，核生成速度が増加することによると考えられる。さらに，温度上昇により幾何標準偏差もわずかながら増加しているが，温度増加による核生成数の増加による凝集頻度の増加あるいは，気流中での蒸気濃度が高いためサンプリングプレート上での微粒子成長があるためと考えられる。

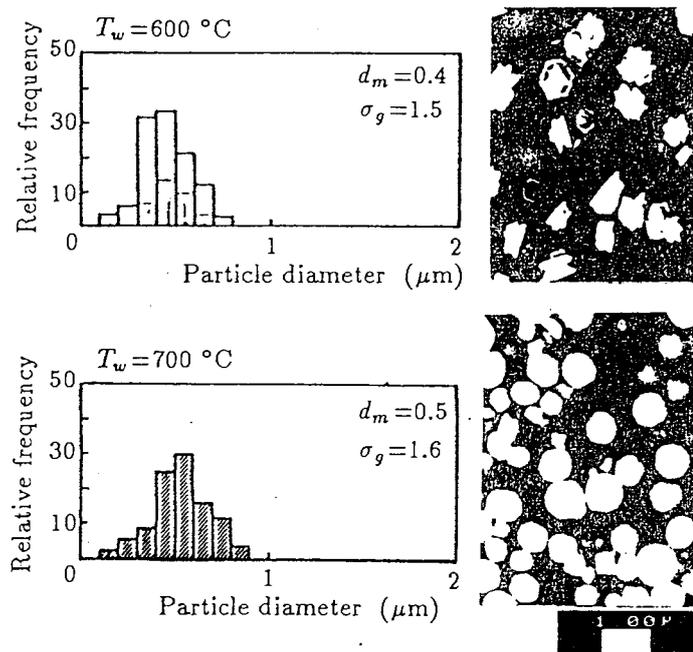


Fig.4-5 SEM photograph and Histogram (temperature)

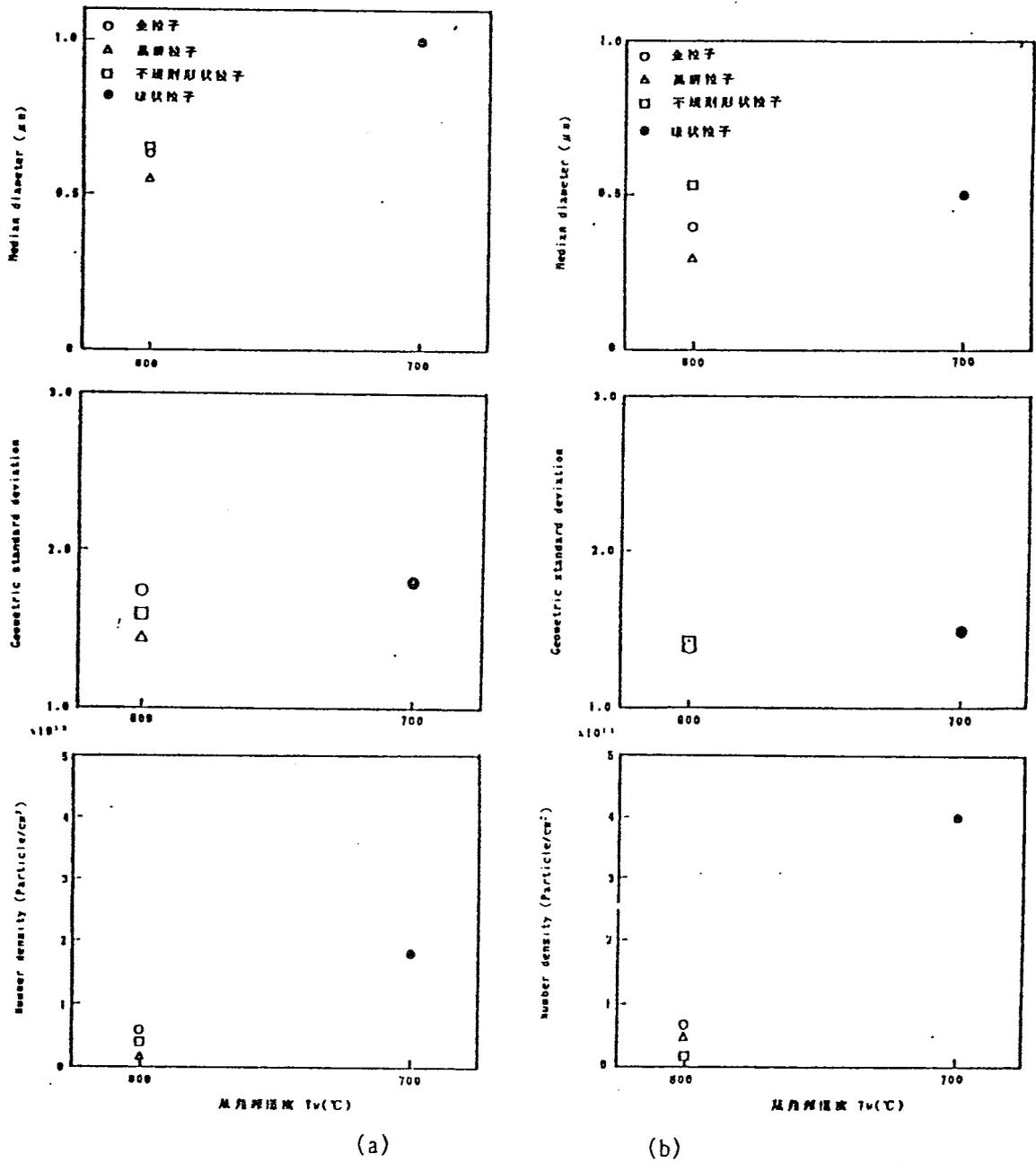


Fig.4-6 Variation of particle properties by temperature

Fig.4-7に、微粒子径および数密度と蒸発源温度の関係についての実験結果を解析値と比較して示す。図中の解析結果はZeldovich factor=30，凝縮係数 $\xi=0.05$ として求めたものである。蒸発源温度の増加に伴い微粒子径および数密度ともに増加し、特に、数密度の増加が顕著となっている。実験結果と解析値の比較においては、600℃で両者がほぼ一致しているものの、700℃の場合には実験値がかなり小さい値を示す。これは、後者の場合には高温成長域での微粒子間の凝集効果が無視出来ないことを意味する。

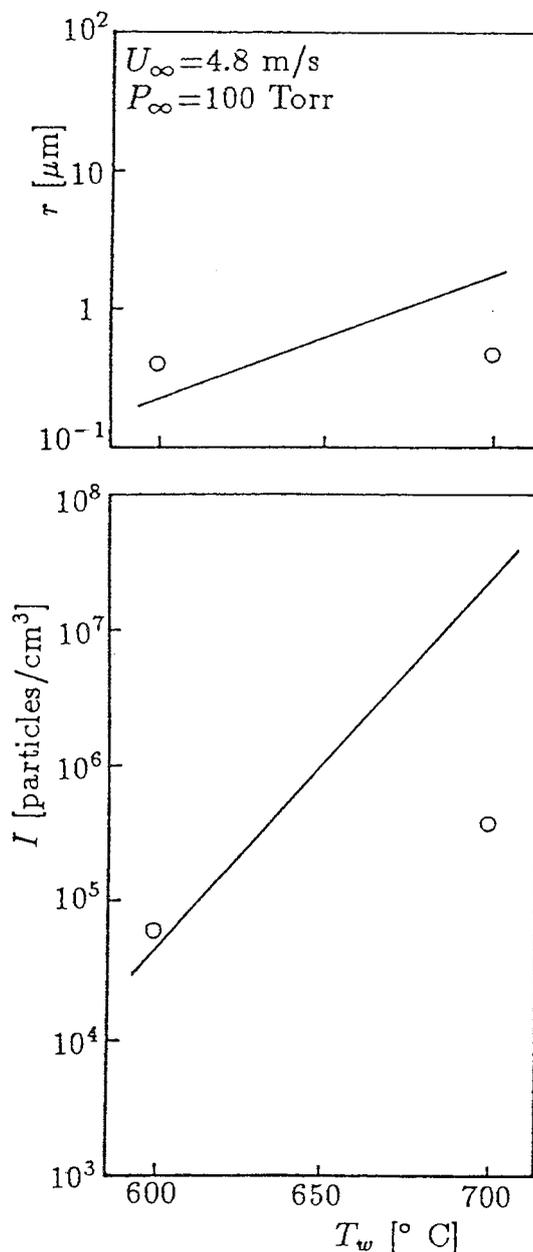


Fig.4-7 Particle diameter and number density (temperature)

(3)ガス圧力による影響

Fig.4-8に、ガス流速および蒸発源温度一定のもとガス圧力を変化させた場合のSEM写真をヒストグラムとともに示す。Fig.4-9に、 $T_w=600^\circ\text{C}$ 、 $U=2.4\text{m/s}$ および 4.8m/s 、ガス圧力 P_∞ を50, 100, 200Torrと変化させたときのメジアン径、微粒子数密度、幾何標準偏差の変化を示す。微粒子性状については、ガス圧力増加に伴い晶癖粒子の割合が減少し、凝集不規則形状微粒子が増加している。また微粒子特性としては、メジアン径は圧力増加に対して増加し、微粒子数密度は逆に減少する傾向を示す。これは、圧力増加により金属原子とガス分子の衝突頻度が増加することにより微粒子成長域内に金属蒸気が閉じ込められやすくなり成長速度が増加し、また、凝集の頻度が増加するためと考えられる。幾何標準偏差は特に100Torr付近で大きくなっているが、これは不規則微粒子と晶癖微粒子の粒径幅が広がるためであり、主流速度が増加するにつれて減少する。

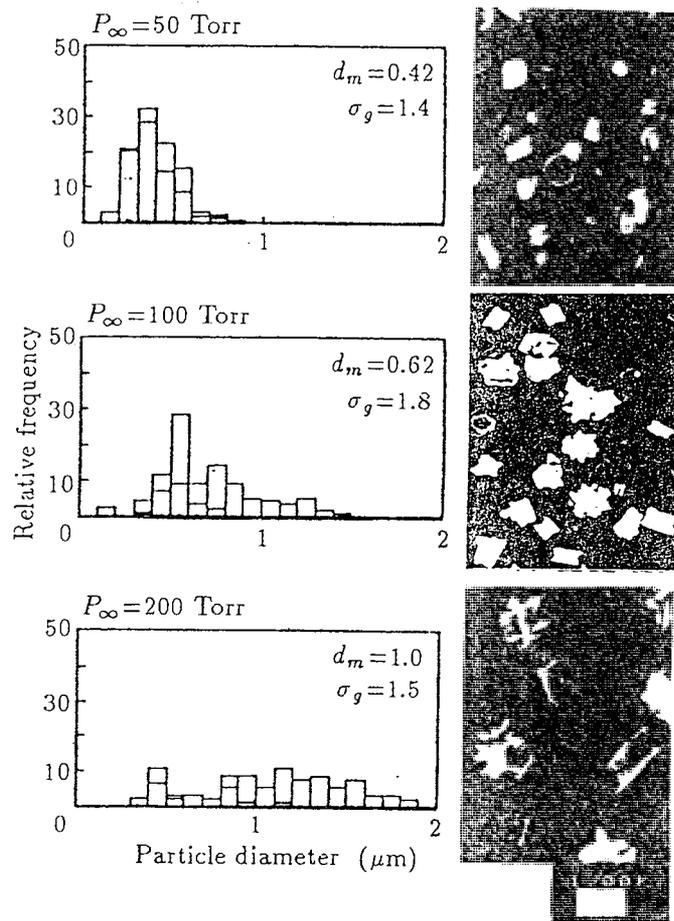


Fig.4-8 SEM photograph and Histogram (gas pressure)

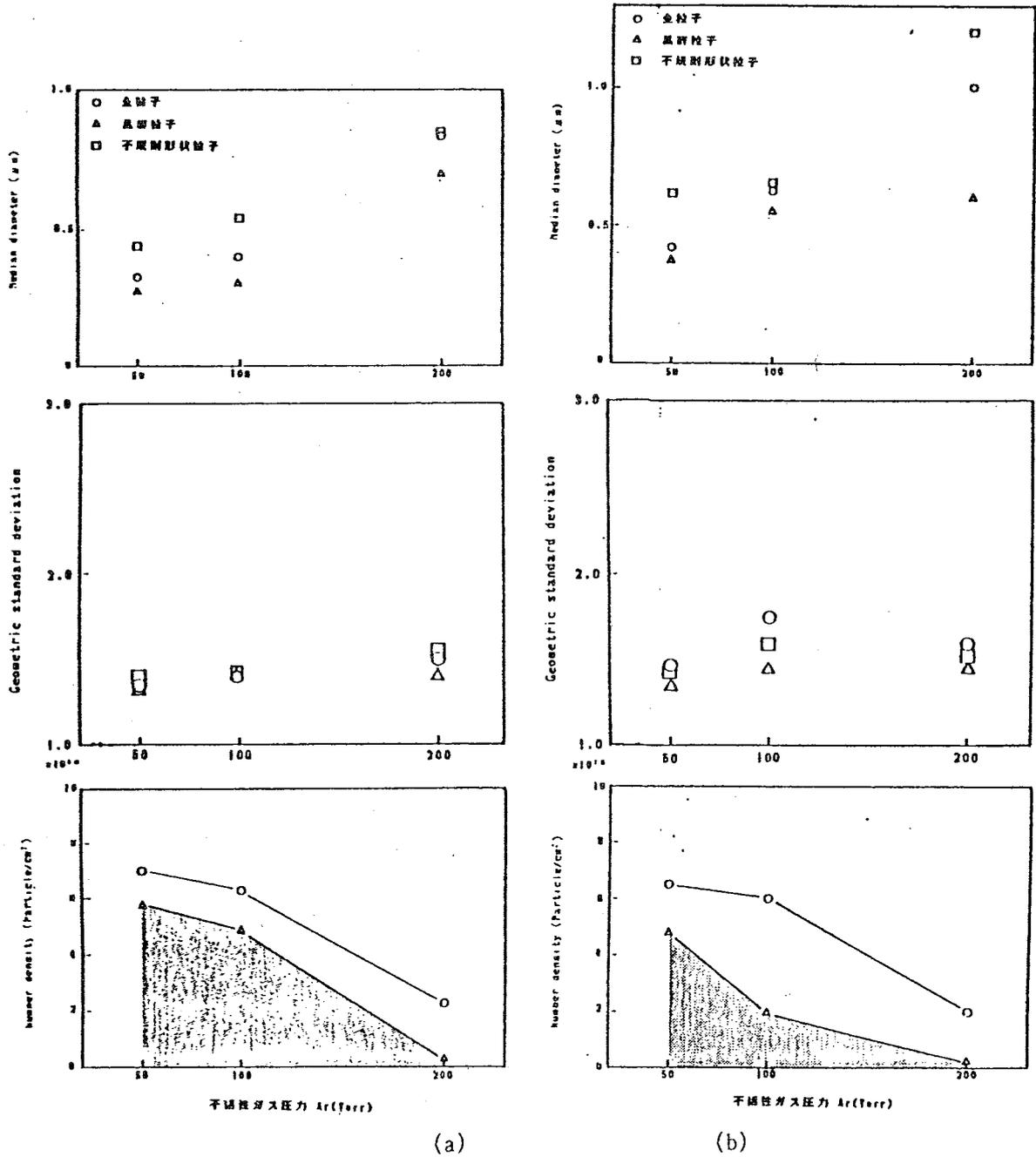


Fig.4-9 Variation of particle properties by gas pressure

Fig.4-10に、微粒子径および数密度とガス圧力との関係についての実験結果を解析値と比較して示す。ガス圧力の増加に伴い、微粒子径および数密度ともに減少する傾向を示す。実験結果と解析値との比較において、数密度はほぼ一致しているものの、微粒子径は逆の傾向を示している。このことは、微粒子の凝集あるいは解析に用いた物性値などによるものと考えられる。さらに、微粒子間の凝集や解析における核生成モデル（特に、表面エネルギーの取り扱い）などを考慮した解析が必要と言える。

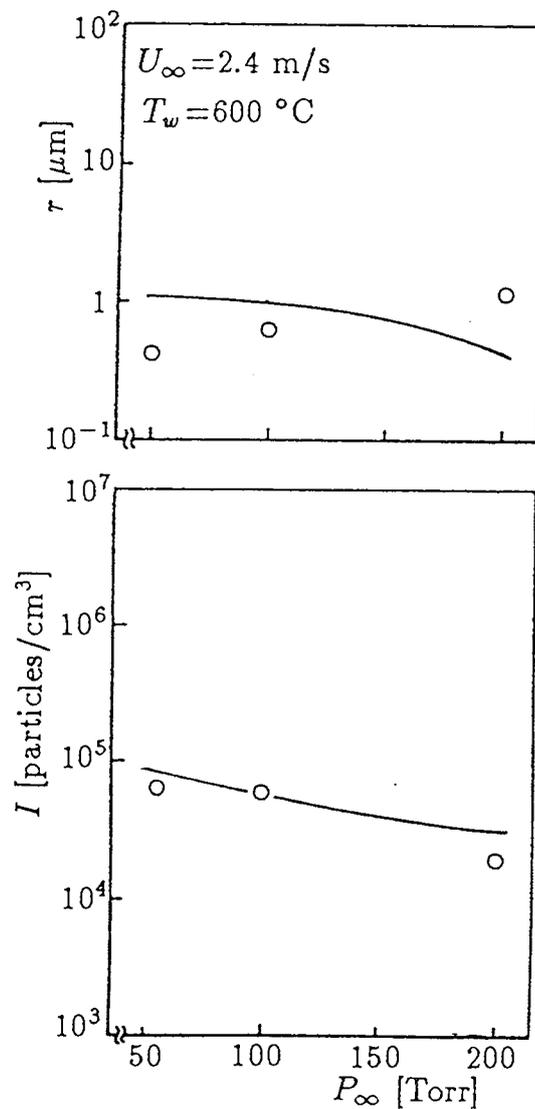


Fig.4-10 Particle diameter and number density (gas pressure)

3. 微粒子膜の生成

微粒子の基板上への衝突・捕集過程においては、過飽和蒸気の拡散凝結を伴う。Fig.4-11に基板上での捕集微粒子の様相を示す。Fig.4-12に捕集時間によるメジアン径および幾何標準偏差の変化を示す。同図(a)は $T_w=600^\circ\text{C}$ 、 $U_i=2.4\text{m/s}$ の条件下での捕集時間をパラメータとして示したものである。メジアン径は捕集時間に対してほとんど変化しておらず、このことからこの位置では、基板上への金属蒸気の拡散とそれによる膜成長が小さいと言える。また、(b)は、 $T_w=700^\circ\text{C}$ 、 $U_i=4.8\text{m/s}$ の場合のメジアン径と数密度の変化を示したものである。ここで、微粒子数密度 n はSEM写真での観察面積を A 、カウントされた微粒子数 N 、流速 u 、捕集時間を τ とすると次式より求められる。

$$n = \frac{N}{u\tau A} \quad (4-4)$$

メジアン径、微粒子数密度は共に捕集時間の増加によりわずかながら上昇している。これは、温度上昇により核生成速度が増加したことによるものと考えられる。

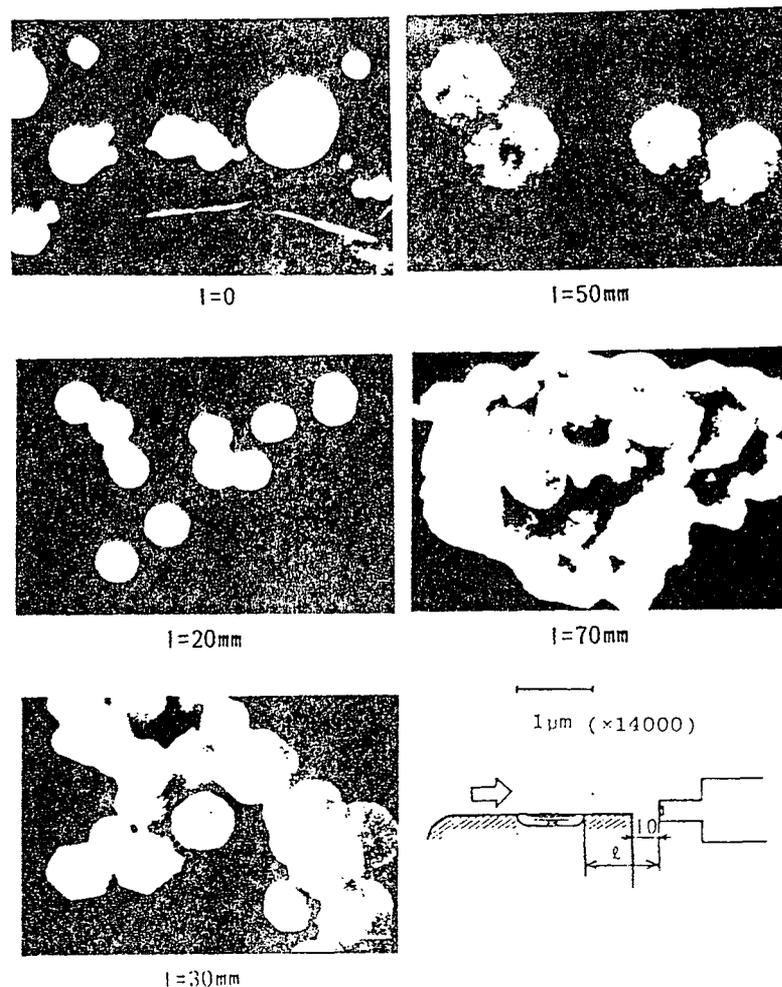
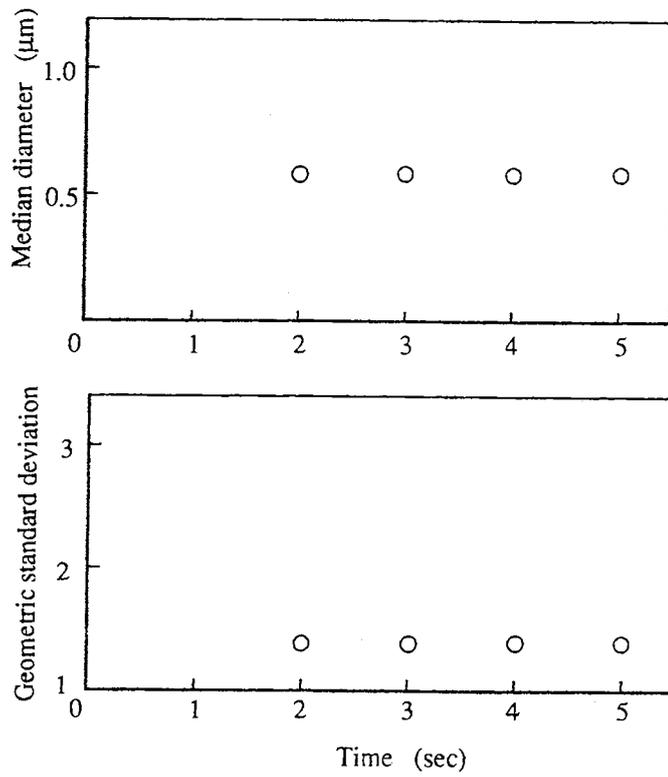


Fig.4-11 Observation results of particles deposited on the base



(a)

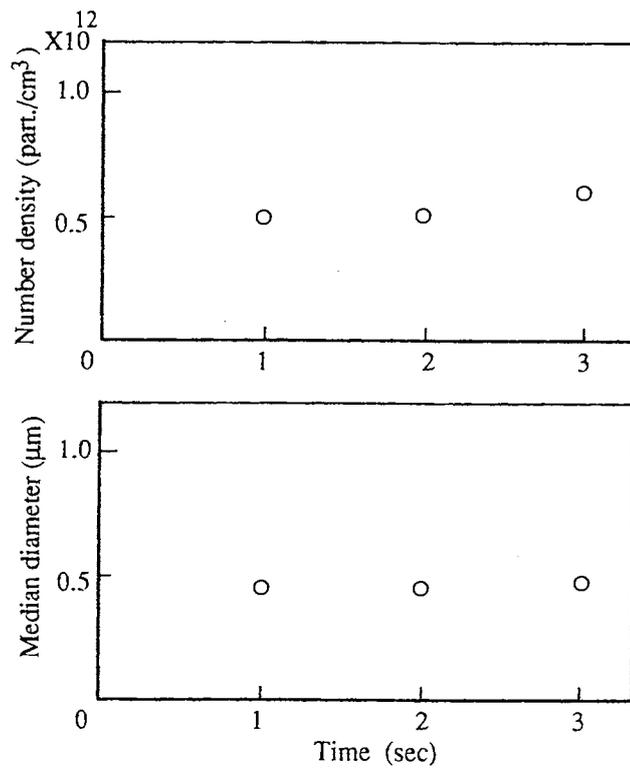


Fig.4-12(b) Variation of Median diameter and Dispersion of deposited particles

4. 微粒子生成・輸送機構

気流中での微粒子の生成を伴う境界層内の温度 Θ および蒸気濃度 C の分布についての解析結果をFig.4-13に示す。縦軸には無次元垂直方向距離 y/δ をとり、流れ方向 x をパラメータに示す。図中の実線および一点鎖線は、それぞれ微粒子生成時および微粒子未生成時の場合である。温度分布は、微粒子の生成によりわずかながら上昇する傾向を示すもののその差は小さい。これは、微粒子の核生成及び成長に伴う凝縮潜熱の発生量が小さいためである。すなわち、微粒子の体積増分量によって決定される潜熱による温度上昇は、解析において求められたように微粒子径が下流側においても最大で1から10 μm のオーダーであることによると言える。濃度分布は、微粒子生成により未発生時に比べてかなり低下している。流れ方向には、加熱部の上方においては濃度が未発生時に比べて境界層内全域で減少しており、特に、核生成数の多い壁面近傍ではかなり著しいものとなっている。また、非加熱部の上方においては、微粒子は上流側からの蒸気によって成長するため壁面近傍で濃度が急激に減少し、壁面から離れるにつれて徐々に低下する。以上の温度と濃度分布の結果から、過飽和場における微粒子の生成・成長において、不安定系から安定系への緩和が蒸発潜熱よりむしろ蒸気凝縮に依存すると言える。

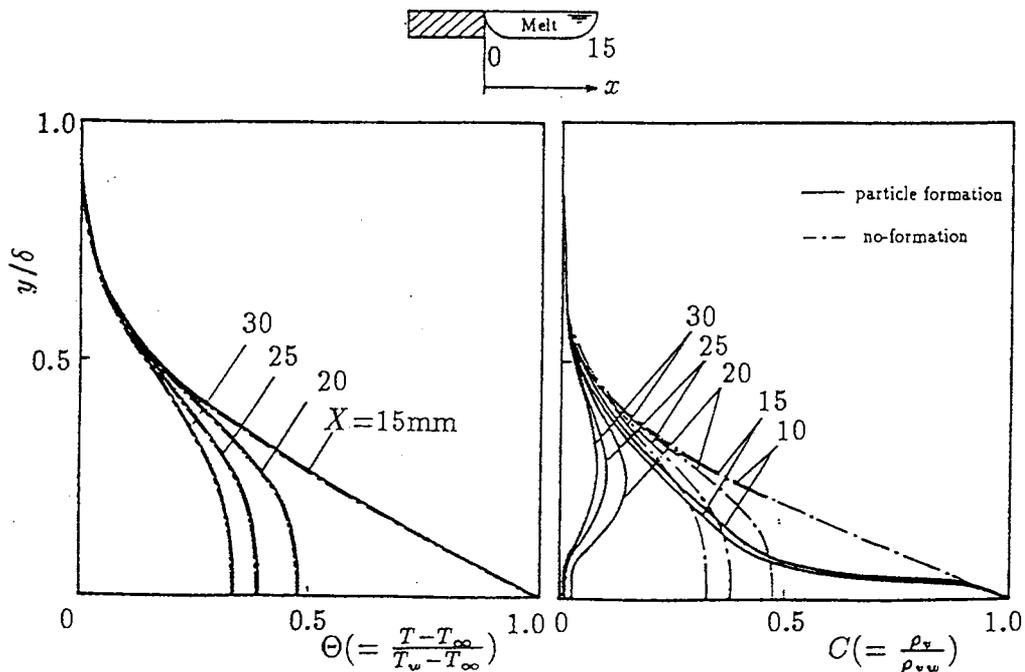


Fig.4-13 Gas temperature and vapor concentration profiles

Fig.4-14に解析により得られた微粒子径，無次元生成・成長速度，無次元微粒子濃度の流れ方向各位置での分布の結果の一例を示す。生成・成長速度の結果より，微粒子の生成域—成長域からなる生成機構が明らかとなる。すなわち，微粒子径および微粒子濃度の結果からもわかるように，加熱面上の境界層外縁部で生成された微粒子核は加熱面からの蒸気の供給により急激に成長し，下流域では成長速度の減少とともにほぼ一定値をとる。特に，蒸発部から離れた位置で生成する強制対流場における臨界過飽和モデルの特徴的な状態を呈する。

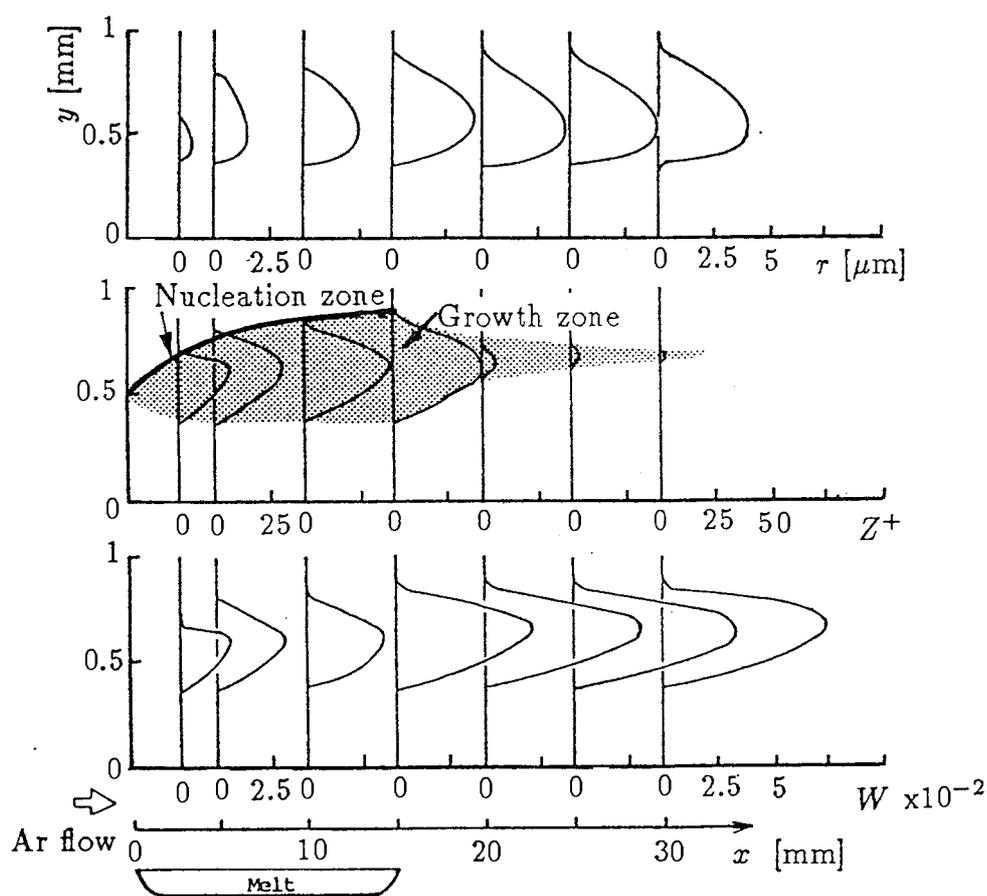


Fig.4-14 Particle diameter, nucleate and growth velocity, and particle concentration in boundary layer

Fig.4-15,16,17に、蒸発源温度、ガス流速およびガス圧力に対する微粒子径分布の流れ方向変化を示す。蒸発源温度の影響としては、蒸気濃度の違いによる微粒子成長速度差から下流捕集部付近(x=30mm)で700°Cの場合の微粒子径が600°Cに対して約4倍大きいものとなっている。ガス流速の影響としては、気流中での滞留時間の違いによる成長時間差から微粒子径はほぼ流速に逆比例しており、また、境界層厚さの違いにより生成域が低流速ほど大きくなっている。ガス圧力の影響としては、蒸気拡散の違いから低圧力ほど微粒子径は大きく、また成長域も広いものとなっている。

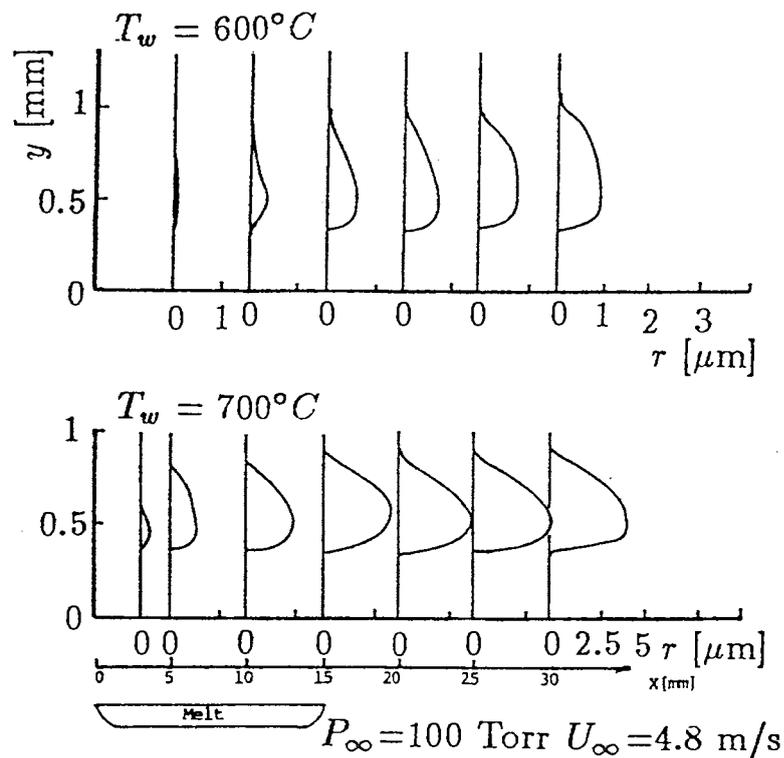


Fig.4-15 Variation of particle diameter profile in flow direction(temperature)

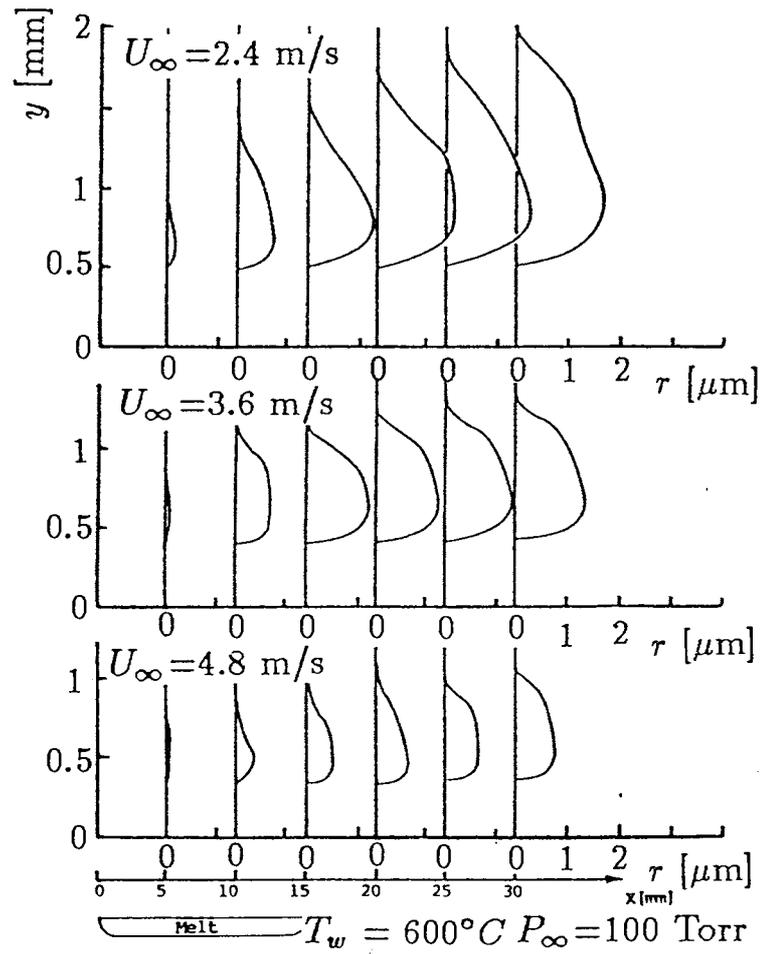


Fig.4-16 Variation of particle diameter profile in flow direction(gas velocity)

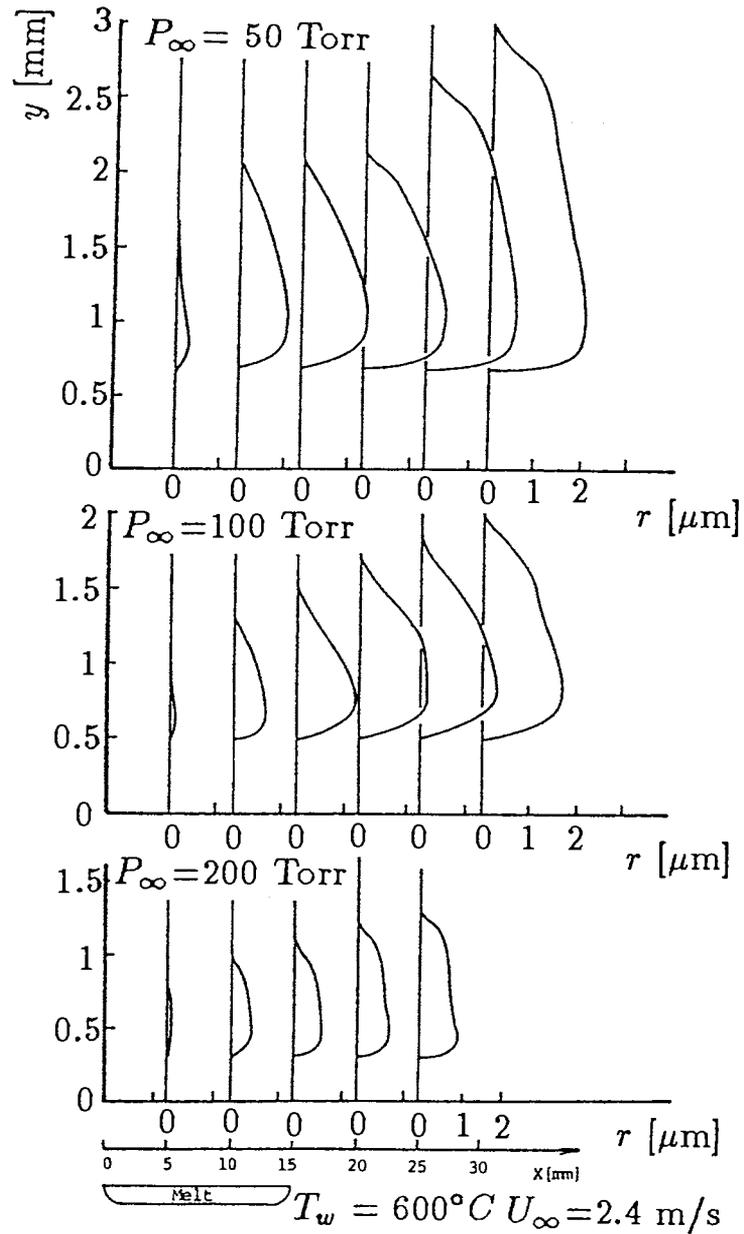


Fig.4-17 Variation of particle diameter profile in flow direction(gas pressure)

V.まとめ

CVD薄膜は、各種デバイス、IC、太陽電池をはじめ超硬工具、原子炉・ロケット部品、繊維強化金属、光ファイバー、光学材料および超伝導材料など先端技術分野における工業用材料として広い用途をもち、社会的にもその一層の開発が要求されている。CVD技術そのものが広く工業に取り入れられるようになったのは、1960年代前半の半導体分野からであり、その後一般材料分野にも拡張され研究の進展とともに着々と実用化されてきている。今日、技術そのものが成熟化される中で原料の多様化や装置・運転方法の工夫などについての研究が行われており、特に現在の少品種多量生産から本格的な実用化に向けてより高速度で経済的な多品種少量生産型の装置の開発が望まれている。操作因子が多く、要求される精度も高い今日の装置の技術開発ほど基礎的な理解に基づくアプローチが必要となっている。

本研究は、CVD薄膜が工業材料として先導的な役割をもつ上でも不可欠である、膜厚・組織の均一化の制御を含めた生産性の高い製造技術を確立することを目的に、容器内の気相中での反応化合物の挙動－基板上での膜成長の基本的な機構について追究したものである。即ち、CVD法の中でも高い生産性が期待できるPPCVD法を対象に、in-situな実験とCSM理論にもとづく数値解析を行い、対流場での自己核生成による微粒子生成の条件および微粒子の生成-輸送、さらに基板への捕集機構が操作条件(温度、流速、圧力)との関連づけのもとで明らかにされた。これにより、高効率(コスト、均一性、量産性)な薄膜製造装置の開発に発展することが確信される。

なお、気流中での反応を伴う場合については、現有装置(真空装置、電子顕微鏡)の性能の向上および必要経費の補充により、また、複雑な系に対しては大型計算機の利用などによりさらに研究を継続する予定である。