

学 位 論 文 内 容 の 要 旨

学位論文題目	熱 CVD プロセスにおける反応モデルの構築および熱物質移動解析
氏 名	羽鳥 祐耶

本研究では、水平管型反応器を用いて、熱 CVD 法による $H_2-N_2-TiCl_4$ からの TiN 薄膜生成実験を行い、管軸方向の成膜速度分布の測定を行った。また、流れを伴う場合の微分反応器モデルを構築し反応速度定数を算出した。さらに、実験で得られた成膜分布を再現するため、1)ポアズイユ流れ、半径方向の対流項および流れ方向の拡散項を無視したエネルギー保存式および拡散方程式による Simple model, 2)1)に非線形最小二乗法を加えた Modified simple model, 3)連続の式、Navier-Stokes の式、半径方向の対流項および流れ方向の拡散を無視しないエネルギー保存式、拡散方程式による Strict model によって、数値計算を行い、実験結果との比較を行った。その結果、以下の知見が得られた。

総ガス流量 $Q_t = 2.7$ SLM, 加熱炉の設定温度 $T_s = 1173$ K の場合、反応管の軸方向距離 $z = 0.10$ m まではほとんど成膜しなかった。この地点での壁面温度は、973 K であった。しかし、内壁面温度 $T_{iw} = 1050$ K を超えた $0.10 \text{ m} < z < 0.15$ m 近傍で急激に成膜し、 $z = 0.15$ m で最大となることがわかった。この領域では、炉壁面温度は、 z とともに大きくなった。よって、 $z < 0.15$ m の領域では、成膜速度は温度の増加とともに大きくなった。 $0.16 \text{ m} < z < 0.32$ m では、石英管内壁面の温度はほぼ一定の均熱区間とみなせるものの、この領域で、成膜速度は下流に向かうにしたがい、指数関数的に減少することがわかった。さらに、下流に行くと、石英管内壁面の温度は低下し、成膜速度はさらに減少した。 $Q_t = 2.7$ SLM では、設定温度を高くするほど成膜速度は増加することが分かった。 $T_s = 1273$ K では、総流量を増加させるほど成膜速度は増加することが分かった。これは、見かけの境界層厚さがガス流量の増加とともに減少するためである。設定温度を高くすると、より上流側から成膜が始まることがわかった。成膜速度の最大値は、 $1173 \text{ K} < T_s < 1273 \text{ K}$ において大きくなるものの、 1473 K ではほぼ一定になっていることがわかった。ガス流量が大きくなるにつれ、より下流から成膜が開始されることがわかった。均熱区間において、成膜速度分布を片対数プロットすると、成膜速度は直線的に減少し、その傾きは、ガス流量が大きくなるほど小さくなることがわかった。また、成膜速度の最大値は、本実験条件において、ガス流量によらずほぼ一定であった。得られた実験データから成膜速度分布は2つの律速段階を経ていることがわかった。1つは壁面温度の上昇と成膜速度の上昇とが対応している領域であり、この時は表面反応律速であると言える。一方、2つめは均熱区間において成膜速度が急激に減少する領域、すなわち拡散律速であることがわかった。この結果を基に表面反応律速時における表面反応速度定数を予測するための反応モデルとして、微分反応器の概念を取り入れた。その結果、実験による表面反応速度定数の頻度因子および活性化エネルギーは、それぞれ、 $2,000,000$ m/s, 163.2 kJ/mol となることが分かった。

Simple model による計算結果は、拡散律速の領域を除いて、おおむね実験結果を再現することが分かった。Levenberg-Marquardt method による非線形最小二乗法を加えた Modified simple model による数値計算を行い、最適化された頻度因子および活性化エネルギーは、それぞれ $200,000,000$ m/s, 201.9 kJ/mol となることが分かった。しかし、Modified simple model においても、拡散律速領域における実験結果を再現することはできなかった。

流れ方向の TiCl_4 の拡散フラックスは無視できないので, Strict model による中心軸における流れ方向の TiCl_4 のモル分率は, Modified simple model によるものよりも大きくなることが分かった. その結果, Strict model による成膜速度は, 実験結果を全領域で再現できることが分かった.

したがって, これまでに検討されてこなかった, TiN CVD における最適な反応モデルが本研究により構築された.

【論文審査結果の要旨】

化学気相蒸着法(Cheical Vapor Deposition:CVD)を用いた化学反応プロセスが、固体薄膜および超微粒子等の製造手段として昨今の産業界で重要なテーマとなっている。CVDとは反応炉内部で気相反応によって原料を活性な中間体へ化学変化させ、さらに固気界面上での表面反応を経て固体を生成するプロセスの名称である。通常のCVDを用いた薄膜製造プロセスでは工業的には一枚の基板上に成膜することはなく、複数の基板上に同時に成膜する必要がある。そのため品質制御のためには反応器内での成膜条件を出来る限り均一にすることが必要となる。そのためには、原料ガスを全ての基板に効率的、均一的に輸送し、反応炉内で様に気相反応を進行させ、拡散と表面反応を経て均一な速度で薄膜を生成させなければならない。したがって、CVD法により薄膜生成を行うためには、反応装置内での気体の流れ、温度分布、原料濃度分布などの各種化学種の状態と反応速度の影響を個々の因子間の関連を含めて的確に把握する必要がある。そのため、反応機構を明らかにし、数値解析で成膜反応を再現することができるモデルを構築すれば、生成薄膜の成分や成膜厚さの制御が可能になる。

本論文では、以上の背景に基づき、水平管型反応器を用いて、熱CVD法による $H_2-N_2-TiCl_4$ からのTiN薄膜生成実験を行い、流れを伴う場合の微分反応器モデルを構築し反応速度定数を算出している。さらに、実験で得られた成膜分布を再現するため、1)ポアズイコ流れ、半径方向の対流項および流れ方向の拡散項を無視したエネルギー保存式および拡散方程式によるSimple model, 2)1)に非線形最小二乗法を加えたModified simple model, 3)連続の式、Navier-Stokesの式、半径方向の対流項および流れ方向の拡散を無視しないエネルギー保存式、拡散方程式によるStrict modelによって、数値計算を行い、実験結果との比較を行い、モデルの妥当性について検討を行っている。

内容は、まず緒言(第1章)で本研究の必要性を述べたうえで、以下のように集約されている。

1. 総ガス流量 $Q_t=2.7$ SLM, 加熱炉の設定温度 $T_s=1173$ Kの場合、反応管の軸方向距離 $z=0.10$ mまではほとんど成膜しなかった。この地点での壁面温度は、973 Kであった。しかし、内壁面温度 $T_{iw}=1050$ Kを超えた $0.10\text{ m} < z < 0.15\text{ m}$ 近傍で急激に成膜し、 $z=0.15\text{ m}$ で最大となることがわかった。この領域では、炉壁面温度は、 z とともに大きくなった。よって、 $z < 0.15\text{ m}$ の領域では、成膜速度は温度の増加とともに大きくなった。 $0.16\text{ m} < z < 0.32\text{ m}$ では、石英管内壁面の温度はほぼ一定の均熱区間とみなせるものの、この領域で、成膜速度は下流に向かうにしたがい、指数関数的に減少することがわかった。さらに、下流に行くと、石英管内壁面の温度は低下し、成膜速度はさらに減少した。 $Q_t=2.7$ SLMでは、設定温度を高くするほど成膜速度は増加することが分かった。 $T_s=1273$ Kでは、総流量を増加させるほど成膜速度は増

加することが分かった。これは、見かけの境界層厚さがガス流量の増加とともに減少するためである。設定温度を高くすると、より上流側から成膜が始まることがわかった。成膜速度の最大値は、 $1173\text{ K} < T_s < 1273\text{ K}$ において大きくなるものの、 1473 K ではほぼ一定になっていることがわかった。ガス流量が大きくなるにつれ、より下流から成膜が開始されることがわかった。均熱区間において、成膜速度分布を片対数プロットすると、成膜速度は直線的に減少し、その傾きは、ガス流量が大きくなるほど小さくなることがわかった。また、成膜速度の最大値は、本実験条件において、ガス流量によらずほぼ一定であった。得られた実験データから成膜速度分布は2つの律速段階を経ていることがわかった。1つは壁面温度の上昇と成膜速度の上昇とが対応している領域であり、この時は表面反応律速であると言える。一方、2つめは均熱区間において成膜速度が急激に減少する領域、すなわち拡散律速であることがわかった。この結果を基に表面反応律速時における表面反応速度定数を予測するための反応モデルとして、微分反応器の概念を取り入れた。その結果、実験による表面反応速度定数の頻度因子および活性化エネルギーは、それぞれ、 $2,000,000\text{ m/s}$, 163.2 kJ/mol となることが分かった。(第2章)

2. ポアズイユ流れ、簡略化したエネルギー保存式および簡略化した拡散方程式 (Simple model) による計算結果は、拡散律速の領域を除いて、おおむね実験結果を再現できた。さらに、Levenberg-Marquardt method による非線形最小二乗法を加えた Modified simple model による数値計算を行い、最適化された頻度因子および活性化エネルギーは、それぞれ $200,000,000\text{ m/s}$, 201.9 kJ/mol となった。(第3章)

3. 流れ方向の TiCl_4 の拡散フラックスは無視できないので、Strict model による中心軸における流れ方向の TiCl_4 のモル分率は、Modified simple model によるものよりも大きくなることを示している。その結果、Strict model による成膜速度は、実験結果を全領域で再現できることを示した。(第4章)

4. 以上の総括を行った。(第5章)

審査会および公聴会において、1) 原料の反応率や水素濃度が成膜に及ぼす影響、2) 化学反応熱の影響、3) TiN 膜質、4) 気相反応の影響、5) 将来展望などについての質問がなされた。いずれの質問に対しても、申請者から明確な回答がなされた。

以上より、本研究は独創性、信頼性、有効性、実用性ともにすぐれ、博士(工学)の論文に十分値するものと判断した。