

博士論文

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

**Construction of Reaction Model and Heat and Mass
Transfer Analysis in Thermal CVD Process**

平成 27 年 3 月

羽鳥 祐耶

山口大学大学院 理工学研究科 システム設計工学系

目次

第 1 章 緒言

| | | |
|-------|--|----|
| 1.1 | 工業的背景 | 1 |
| 1.2 | 既往の研究 | 2 |
| 1.2.1 | TiN 薄膜生成中の表面反応に関する既往の研究 | 2 |
| 1.2.2 | 熱 CVD 中の熱・物質移動解析に関する既往の研究 | 5 |
| 1.2.3 | CVD を用いた TiN 薄膜生成中の気相反応に関する 既往の研究 | 10 |
| 1.2.4 | 熱 CVD 装置内で生じる流体運動および熱拡散現象に 関する既往の研究 | 11 |
| 1.3 | 研究目的 | 12 |
| 1.4 | 本論文の構成 | 12 |

第 2 章 熱 CVD 法を用いた TiN 膜生成実験

| | | |
|-------|------------------------------|----|
| 2.1 | 研究の背景 | 14 |
| 2.2 | 実験装置 | 14 |
| 2.3 | 予備実験 | 16 |
| 2.3.1 | TiCl ₄ 蒸気の供給量測定実験 | 16 |
| 2.3.2 | 気相中で生じる気固反応の検討 | 20 |
| 2.3.3 | 管軸方向の内壁面温度分布測定実験 | 20 |
| 2.4 | 成膜実験方法 | 23 |

| | | |
|-------|----------------|----|
| 2.5 | 成膜実験結果 | 25 |
| 2.6 | 表面反応速度定数の算出 | 27 |
| 2.6.1 | 反応経路および微分反応器概念 | 27 |
| 2.7 | 成膜実験のまとめ | 31 |

第3章 TiN 成膜過程における熱・物質移動解析

| | | |
|-------|------------------|----|
| 3.1 | 研究の背景 | 32 |
| 3.2 | 解析モデルおよび計算に用いた仮定 | 32 |
| 3.2.1 | 基礎方程式および境界条件 | 33 |
| 3.2.2 | 離散化 | 35 |
| 3.3 | 解析方法 | 41 |
| 3.3.1 | 拡散係数について | 42 |
| 3.3.2 | 表面反応速度定数の最適化 | 44 |
| 3.4 | 数値解析結果と実験結果の比較 | 47 |
| 3.5 | まとめ | 49 |

第4章 詳細数値解析による熱・物質移動解析

| | | |
|-------|------------------|----|
| 4.1 | はじめに | 50 |
| 4.2 | 解析モデルおよび計算に用いた仮定 | 50 |
| 4.2.1 | 基礎方程式および境界条件 | 51 |
| 4.2.2 | 計算方法および計算手法 | 53 |
| 4.3 | 数値解析結果および考察 | 54 |
| 4.4 | まとめ | 69 |

第 5 章 結言

| | |
|--------------------------------|-----------|
| 5.1 概説 | 70 |
| 5.2 各章概説および結果まとめ | 70 |
| 5.2.1 熱 CVD 法を用いた TiN 膜生成実験 | 70 |
| 5.2.2 TiN 成膜過程における熱・物質移動解析 | 72 |
| 5.2.3 ANSYS Fluent を用いた詳細数値解析 | 74 |
| 5.3 本論文の総括 | 74 |
| 5.4 今後の展望 | 75 |
| 記号表 (Nomenclature) | 76 |
| 参考文献 (Literature Cited) | 78 |
| 謝辞 (Acknowledgment) | 81 |

第 1 章 緒言

1.1 工業的背景

化学気相蒸着法 (Chemical 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。CVD では操作圧力、設定温度、総ガス流量、原料供給装置および固体を析出させる場所は任意に選択することができ、反応系に対して特別な制約が無いため、選択可能な原料および生成される固体の種類も多岐にわたり、極めて幅広い分野への適用が期待できる。

特に現在の産業において、高温で焼結させたセラミックスを用いた薄膜コーティング技術は市場規模も大きく非常に重要なテーマである。比較的容易に表面機能性を付与できることから、切削工具、金型、自動車部品、情報機械および産業機械等の効率を高める省資源、省エネルギー材料として幅広く活用されており、幾多の製品に応用されている。一般的な切削工具用途のコーティングに使用されるセラミックスとして、アルミナ (Al_2O_3)、窒化クロム (CrN)、窒化チタン (TiN) などがあげられ、Ti 系化合物は、高融点、超硬点物質であり、高硬度を活かした耐摩耗コーティングや光沢を活かした装飾用として用いられている。特に TiN は、他の Ti 系化合物よりも耐摩耗性、高温における耐酸化性に優れ、焼付、かじり、溶損、クラックを防止する効果があり、超硬材料との密着性が良いという利点を有している。

通常 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均一に成膜する必要がある。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，反応炉内で一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．

1.2 既往の研究

熱CVDに関連する研究結果は多数報告されているが，実験的に成膜結果を考察したものや成膜速度の導出を行ったもの，薄膜の微細組織と機械的性質の関係などが主である(Kashani *et al.* 2000; Choy 2003; Wagner *et al.* 2008)．そのため，実際には，試行錯誤しながら装置の設計を行っているのが現状である．既往の研究成果として以下のような報告がなされている．

1.2.1 TiN 薄膜生成中の表面反応に関する既往の研究

Zimmermann *et al.* (2000) は熱天秤を用いて，熱CVD法によって操作圧力，操作温度を変化させTiN薄膜を成膜し，実験的検討を行っている．Popovska *et al.* (1999) も同様にTiCl₄-H₂-N₂系においてTiN薄膜を成膜し，成膜速度の圧力依存性を報告している．そして，成膜速度の解析には温度，圧力条件ごとに頻度因子，活性化エネルギーを求める必要があると述べている．

Itoh *et al.* (1984) は，種々の系の鋼管を水平型静置炉に挿入し，その内壁にTiN膜を生成させ，析出条件の検討と被膜の構造についての検討を行った．その結果，膜厚は蒸着時間の増加とともに直線的に増加すること，管の前方に膜厚の極大値が発生すること

を述べている。

また，Tsao *et al.* (1986) は熱天秤を用いて，熱 CVD 法 TiN の成膜を行っている。彼らは，設定温度，原料の分圧，キャリアガスである窒素と水素の流量比が成膜速度におよぼす影響について検討している。

Kuo and Huang(2001) も同様の検討を行っている。また，各条件における成膜量の経時変化を求めている。しかし，これらの研究 (Zimmermann *et al.* 2000; Tsao *et al.* 1986) では 1 条件に対して，1 つの試料でしか成膜を行っておらず，温度分布，原料濃度分布の影響を加味した成膜速度の変化を検討していない。

Yoshikawa *et al.* (1992) はホットウォール型熱 CVD 装置を用いて，全ガス流量，設定温度，四塩化チタン (TiCl_4) 分圧， H_2 および N_2 分圧を変化させ，鋼管に TiN の成膜を行い，成膜速度式の検討を行っている。この研究では，温度分布，原料濃度分布の影響を考慮して成膜速度の管軸方向分布を測定している。しかし，成膜速度式を求める場合に，最大成膜速度を用いた検討しか行っていないため，管軸方向における成膜速度分布を予測できるとは言えない。

Sadahiro *et al.* (1977) は $\text{TiCl}_4\text{-H}_2\text{-N}_2$ 系において超硬合金の基板へ TiN 薄膜生成実験を行い，原料ガス組成が成膜におよぼす影響を検討している。また， TiCl_4 と N_2 のモル比が TiN 膜中の原子数比に影響があることも述べている。

Shimogaki *et al.* (1996); Jun *et al.* (2004) は $\text{TiCl}_4\text{-NH}_3$ を原料とした熱 CVD を行い TiN 薄膜合成に関して円管型反応器およびステップガバレッジを適用した解析を行った。Figure 1.1 にその結果を示す。右図が管軸方向の成膜速度分布を表す。この結果より，成膜速度は，入口から距離とともに増加し，一定値をとり，急激に減少することが分かった。つまり，原料濃度が高い領域では，成膜速度はあまり変化せず，原料濃度が低い領域では，急激に変化することが示唆される。このことから，Shimogaki らは，Figure

1.1 の左図に示したように、成膜過程が、成膜速度が TiCl_4 の濃度に対して Langmuir-Hinshelwood 型速度式にしたがうこと提案した。

$$G = \frac{k_s K C_{\text{TiCl}_4}}{1 + K C_{\text{TiCl}_4}} \quad (1.1)$$

ここで、 G : 成膜速度 [m/s], k_s : 表面反応速度定数 [m/s], K : 吸着定数 [m^3/mol]である。

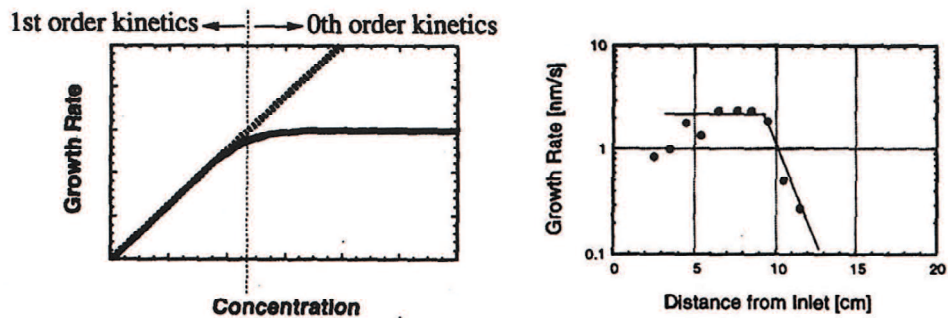


Fig. 1.1 Explanation of the growth rate distribution by Langmuir-Hinshelwood type reaction mechanism. (Shimogaki et.al, 1994)

Table 1.1 に，熱 CVD 法を用いた TiN 薄膜生成の表面反応速度における，代表的な活性化エネルギーを示した．これをみると，すべての文献で，操作圧は，大気圧であり，また，操作温度， Re に大きな違いは見られない．しかし，得られた活性化エネルギーが大きく異なっており，TiN 薄膜生成における反応速度モデルは，まだまだ不十分であることが示唆される．

Table 1.1 Referenced activation energies of surface reaction for TiN coating process by thermal chemical vapor deposition.

| Ref. | P [kPa] | T [K] | Re [-] | ΔE [kJ/mol] |
|------|-----------|-------------|----------|---------------------|
| 1) | 101.3 | 1173 - 1273 | 21 - 113 | 240 |
| 2) | 101.3 | 1123 - 1473 | < 58 | 120.5±24.3 |
| 3) | 101.3 | 950 - 1470 | 42 - 126 | 340 |

1) Yoshikawa, N. *et al.*, 2) Tsao, C. J. *et al.*, 3) Zimmermann *et al.*

1.2.2 熱 CVD 中の熱・物質移動解析に関する既往の研究

Tago *et al.* (1998) は，三塩化アルミニウム ($AlCl_3$) - H_2 - CO_2 系に関する熱 CVD 実験を管型反応器を用いて行い，2つの反応機構を推定し，壁面温度分布を考慮した物質移動解析との比較を行っている．一つ目の反応機構 a は，原料が気相中で反応し，生成した薄膜前駆体が基板表面に拡散により速やかに移動し成膜するとしたものである．もう一つの反応機構 b は，原料が拡散によって基板表面に移動し，基板表面上に吸着した原料が表面で熱分解して成膜するとしたものである．その結果，成膜過程は，反応機構 a に支配され，そのときの活性化エネルギーは 179 kJ/mol であることを示している．さらに，Tago *et al.* (2000) は，上記の実験結果について，連続の式，連続の式，簡略化した Navier-Stokes

の式および気相反応を考慮した数値解析を用いて検討を行っている。その結果を Fig.1.2 に示す。なお、気相反応速度定数を算出する際には、壁面温度を用いている。これより、熱伝導率の大きな He ガスをキャリアガスとした場合は、成膜速度分布を概ね再現できることが分かる。一方で、Ar ガスをキャリアガスとした場合は、熱伝導率が低いため、壁面と空間とで温度分布が生じ、実験値を再現できない箇所が存在した。この場合については、気相反応速度定数を空間の混合平均温度を用いて算出すれば、実験値を再現できることが示されている。

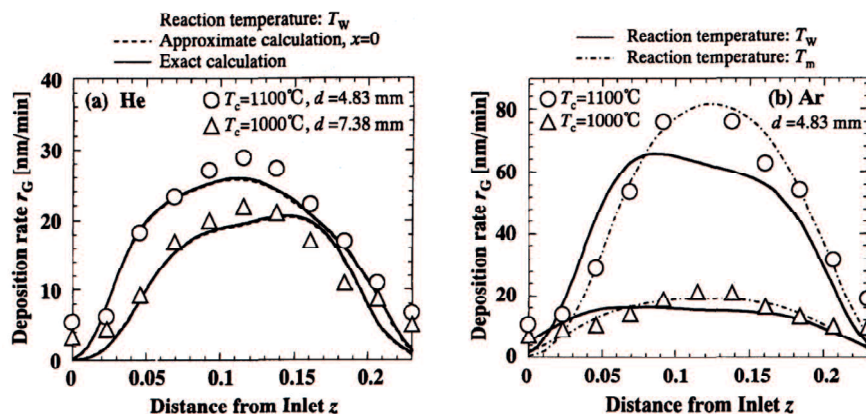


Fig. 1.2 Deposition rate (r_G) distributions in the reactor. Symbols (\circ , Δ) represent the experimental results and curves represent the calculated values. (Tago *et al.*, 2000)

Akiyama (2005); Akiyama *et al.* (2008) はモノシラン(SiH_4)やチタンテトライソプロポキシド($\text{Ti}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_4$)イットリアを原料とした熱 CVD によって成膜を行い、それぞれ律速段階に基づいた拡散係数および表面反応速度定数の導出を試みている。表面反応速度定数についてはマイクロレンチ法を用いた詳細な解析を行っている。Figure 1.3 は、Akiyama らが行ってきている、マイクロレンチ法の結果の一例を示している (Akiyama *et al.*, 1995)。左側は、 Y_2O_3 膜をマイクロレンチ上に成膜させた SEM 写真画像である。

Akiyama ら (1995) は, 成膜前駆体が表面で付着するかどうかの確率 (付着確率) をモンテカルロ法を用いて計算し, SEM 写真画像における薄膜形状を再現することを試みている. さらに, 次式から, 表面反応速度定数を決定している.

$$k_s = \frac{1}{4}\eta v \quad (1.2)$$

ここで, k_s : 表面反応速度定数 [m/s], η : 反応付着係数 [-], v : 平均モル流速 [m/s] である.

また, Akiyama らは, ミクロトレンチ法によって得られた表面反応速度定数を用いて, 簡易的な数値解析を用いた成膜速度分布の評価 (Akiyama *et al.*, 1995) を行った. Figure 1.4 に成膜速度分布の実験結果と計算結果の比較を示す. 彼らによれば, 成膜速度分布は, 拡散律速と仮定した場合, および表面反応だけを考慮しても実験結果を再現できず, 気相反応を考慮する必要があると示している.

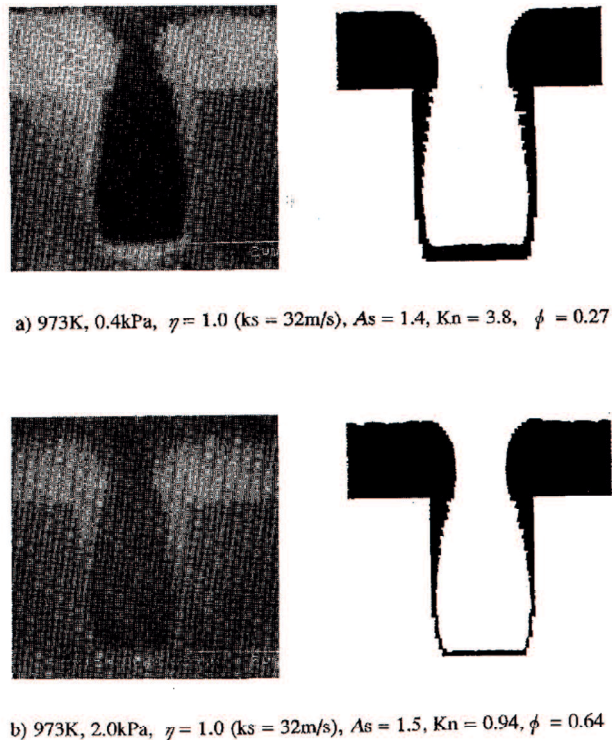


Fig. 1.3 Observed and simulated step coverage on microtrenches.

Y_2O_3 film grown at two different pressures: (a) 0.4 kPa and (b) 2.0 kPa; temperature 973 K. (Akiyama *et al.*, 1995)

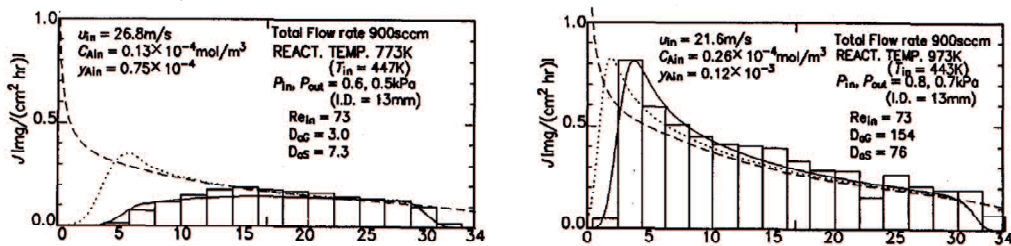


Fig. 1.4 Growth rate distributions along the flow direction. (Akiyama *et al.*, 1995)

Egashira *et al.* (1994) は $\text{AlCl}_3\text{-NH}_3\text{-He}$ 系に関して熱 CVD を行い，円管型反応器内の物質移動論に基づいた反応過程の解析および実験から，1123 K 以上の高温場での AlN 生成では気相中粒子の拡散係数によって成膜速度が決まることを報告している．その結果，拡散律速条件における成膜速度から，拡散係数は，

$$D = -\frac{d(\ln G_{\text{exp}})}{dz} R^2 U \frac{1}{Sh} \quad (1.3)$$

となることを明らかにした．ここで， D : 拡散係数 [m^2/s]， G_{exp} : 実験から得られた成膜速度 [$\text{g}/\text{m}^2 \text{ s}$]， z : 反応管水平軸方向における位置 [m]， R : 反応管半径 [m]， U : 管内ガス流速 [m/s]，シャーウッド数 $Sh = 3.66$ [-] である．

Kim *et al.* (1996) らは，CVD 法によるセラミックスのナノ化構造について，脆性を補うためには粒子径のサイズを nm のオーダーまで極小化することが必要であると述べている．流通型円管反応器を用いた CVD 装置において， $\text{AlCl}_3\text{-TiCl}_4\text{-NH}_3$ 系での成膜機構を検討している． AlCl_3 と NH_3 ， TiCl_4 と NH_3 がそれぞれ気相反応によって前駆体を生成し，独立な拡散律速によって混晶の成膜を進行させるというメカニズムを提案している．その際， TiN 前駆体の生成速度は AlCl_3 と比較して早いため上流側での反応が大きく，均質な薄膜の生成のためには回転円板型反応器が適していると述べている．

1.2.3 CVD を用いた TiN 薄膜生成中の気相反応に関する既往の研究

Francis and Allendorf(1998) は, TiN 薄膜生成における Ti-Cl-H 系における詳細な気相反応機構についてまとめている. 彼らは, TiCl_4 から TiN 薄膜が生成される過程において, 17 の素反応群を考案し, 律速段階として, TiCl_3 および TiCl_2 の生成反応であると提案している. この時の素反応群および反応速度定数を, Table 1.2 に示した.

Table 1.2 Rate coefficients expressed as $AT^b \exp(-E_a/RT)$. For unimolecular reactions, the units of A are s^{-1} ; for bimolecular reactions and the (bimolecular) low-pressure limit units of unimolecular reactions, the units are $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$. All energies are in kJ mol^{-1} . (Francis and Allendorf,1998)

| | Reaction | ΔH_{298}° | A | b | E_a | Ref. |
|-----|---|------------------------|---|-----------------|----------------|--------|
| R1 | $\text{TiCl}_4(+\text{M}) \leftrightarrow \text{TiCl}_3 + \text{Cl}(+\text{M})$ | 387.0 | $k_c: 2.32 \times 10^{+20}$ $k_d: 8.77 \times 10^{+47}$ | -1.17 -8.23 | 387.9 387.4 | b b |
| R2 | $\text{TiCl}_3(+\text{M}) \leftrightarrow \text{TiCl}_2 + \text{Cl}(+\text{M})$ | 422.2 | $a = 0.165, b = 722.635, c = 269.219^a$ $k_c: 1.02 \times 10^{+18}$ $k_d: 4.09 \times 10^{+37}$ | -0.742 -5.32 | 422.6 419.2 | b b |
| R3 | $\text{TiCl}_2(+\text{M}) \leftrightarrow \text{TiCl} + \text{Cl}(+\text{M})$ | 507.5 | $a = 0.232, b = 65.623, c = 260.477^a$ $k_c: 3.65 \times 10^{+23}$ $k_d: 0.677$ | -1.06 4.75 | 509.6 433.9 | b b |
| R4 | $\text{TiCl}_4 + \text{H} \leftrightarrow \text{TiCl}_3 + \text{HCl}$ | -44.8 | $a = 1.151, b = 2220.94, c = 376.568^a$ $5.11 \times 10^{+06}$ | 2.5 | 12.6 | b |
| R5 | $\text{TiCl}_3 + \text{H} \leftrightarrow \text{TiCl}_2 + \text{HCl}$ | -9.6 | $1.11 \times 10^{+06}$ | 2.5 | 33.5 | b |
| R6 | $\text{TiCl}_2 + \text{H} \leftrightarrow \text{TiCl} + \text{HCl}$ | 75.7 | $3.05 \times 10^{+05}$ | 2.5 | 145.2 | b |
| R7 | $\text{TiCl} + \text{H} \leftrightarrow \text{Ti} + \text{HCl}$ | -26.4 | $4.09 \times 10^{+05}$ | 2.5 | 24.7 | b |
| R8 | $\text{H} + \text{Cl} + \text{M} \rightarrow \text{HCl} + \text{M}$ | -431.8 | $7.20 \times 10^{+21}$ | -2.0 | 0.0 | 50 |
| R9 | $\text{HCl} + \text{M} \rightarrow \text{H} + \text{Cl} + \text{M}$ | 431.8 | $7.90 \times 10^{+25}$ | -3.0 | 445.6 | 50 |
| R10 | $\text{Cl} + \text{Cl} + \text{M} \leftrightarrow \text{Cl}_2 + \text{M}$ | -242.7 | $2.00 \times 10^{+12}$ | 0.0 | -7.5 | 50 |
| R11 | $\text{H} + \text{HCl} \rightarrow \text{Cl} + \text{H}_2$ | -4.2 | $1.69 \times 10^{+12}$ | 0.0 | 17.2 | 51 |
| R12 | $\text{Cl} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H} + \text{HCl}$ | 4.2 | $2.95 \times 10^{+13}$ | 0.0 | 21.3 | 51 |
| R13 | $\text{Cl}_2 + \text{H} \leftrightarrow \text{Cl} + \text{HCl}$ | -189.1 | $8.60 \times 10^{+13}$ | 0.0 | 5.0 | 52 |
| R14 | $\text{H} + \text{H} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}_2$ | -436.0 | $9.70 \times 10^{+16}$ | -0.6 | 0.0 | 53 |
| R15 | $\text{H}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{H} + \text{H} + \text{H}_2$ | 436.0 | $8.80 \times 10^{+14}$ | 0.0 | 402.1 | 53 |
| R16 | $\text{H}_2 + \text{M} \rightarrow \text{H} + \text{H} + \text{M}$ | 436.0 | $2.20 \times 10^{+14}$ | 0.0 | 402.1 | 53 |
| R17 | $\text{H} + \text{H} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2 + \text{M}$ | -436.0 | $6.53 \times 10^{+17}$ | -1.0 | 0.0 | 53 |

^a Lindemann-Hinshelwood fit parameters.

^b Rate coefficients determined in this work. The collision gas (M) is hydrogen.

1.2.4 熱 CVD 装置内で生じる流体運動および熱拡散現象に関する 既往の研究

水平な CVD 装置内の流れ構造について最初に研究を行ったのは Everstein *et al.* (1970)である。彼らは流れ構造が成膜速度におよぼす効果を理解し制御することの重要性を提案した。酸化チタン(TiO_2)粒子を利用して流れの可視化を行い、縦渦の存在を明らかにした。さらにサセプター近傍に粒子の存在しない領域が観察されることを見出し、その領域をガス流のない淀み層であるとして、静止気体中での拡散が CVD 成膜速度を律速する”Stagnant Layer Model”を提案した。現在では、上記の実験的事実は粒子が熱泳動によって高温側から低温側へ排除されたために生じた現象であり、流れのパターンそのものを示しているわけではない事が知られており、厳密な成膜速度の予測はこのモデルでは不可能である。

熱拡散現象に関しては、炉内に生じた温度勾配による物質移動が発生することを報告した研究が多数ある(Putte, P.V.D. *et al.* 1975; J.P. Jenkison *et al.* 1984; Moffat, H *et al.* 1986; Holstein, W *et al.* 1988; Ouazzani, J *et al.* 1990; Evans, G *et al.* 1995; Mountziaris, T.J. *et al.* 1993)。熱拡散は基板表面の反応物質の低下を導き、その結果、成膜速度を減少させる事が指摘されている。何れの報告も数値計算による検討である。

詳細な 3次元数値解析に関しては Yasuhiro *et al.* (2004) が三塩化シラン(SiHCl_3)- H_2 系において解析を行い、枚葉式 CVD 装置によるシリコンエピタキシャル膜成長過程について基本的特性を明らかにしている。

以上に述べた、既往の研究から明らかなように CVD には様々な原料が用いられ、そのプロセスに合った適切な反応モデルを構築することが求められる。化学工学の知見だけでなく工業化への橋

渡しとして数値解析へ展開するためにプロセスの体系化も必要と考えられる (Komiyama *et al.* 1999).

1.3 研究目的

一般に CVD 反応装置は多量の基板上に同時に成膜を行うため、個々の製品に特化した成膜条件を与えることは困難である。そこで、複数の基板上へ連続的に成膜させることにより、温度分布や原料濃度分布を考慮した成膜速度分布を検討する必要があると考えられる。

本研究では、水平管型熱 CVD 装置を作成し、窒素 (N_2)、水素 (H_2) および 4 塩化チタン ($TiCl_4$) からの TiN 膜生成実験を行い、原料ガスである $TiCl_4$ 蒸気の供給速度、反応壁面温度、成膜中の粉体発生量などの影響について検討した。さらに、実験より得られた反応速度定数を用いた数値解析により、TiN 膜の成膜速度分布を再現し、反応速度定数の最適化を取り入れ汎用的な速度定数を提案することを目的とする。

1.4 本論文の構成

本論文は全 5 章で構成されており、第 1 章は緒言である。1.1 で工業的背景を述べ、1.2 で既往の研究、1.3 で研究目的を述べた。

第 2 章では水平管型熱 CVD 反応装置を用いて、 H_2 - N_2 - $TiCl_4$ 系において TiN 膜生成におよぼす供給流量および設定温度の影響について検討した。さらに、反応モデルの構築を行った。

第 3 章では実験によって得られた表面反応速度定数を用いて、水平型熱 CVD 炉内における原料 $TiCl_4$ が化学反応を経て TiN の固体膜を形成する過程を簡略化した 2 次元数値解析を行い、実験結果との比較を行った。

第 4 章では、より詳細な数値解析を行うために ANSYS Fluent を

用いた数値解析を行った。通常の熱流体解析と同様に，流れ場は連続の式および Navier Stokes の式から決定し，さらに，エネルギー保存式，拡散方程式についてもすべての方向の対流項，拡散項を考慮して円管内の 3 次元定常解析を行い，第 3 章で述べた，2 次元簡易モデルとの比較を行った。

第 5 章は結言である。本論分の総括および今後の展望を述べた。

第 2 章 熱 CVD 法を用いた TiN 膜生成実験

2.1 研究の背景

本章では，水平管型熱 CVD 装置を作成し，原料ガスである 4 塩化チタン (TiCl_4) 蒸気の供給速度，反応壁面温度，成膜中の粉体発生量などの予備実験について検討する．また，窒素 (N_2)，水素 (H_2) および 4 塩化チタン (TiCl_4) からの TiN 膜生成実験を行い，設定温度依存性や総ガス流量依存性について検討する．さらに，得られた成膜速度分布から，反応機構を推定し，表面反応速度式の導出を行う．

2.2 実験装置

実験装置の概略を Figure 2.1 に示す．装置は，ガス供給部，反応器，塩化水素ガス処理部から構成される．

まず，ガス供給部について述べる．使用した反応原料は，四塩化チタン (TiCl_4) である． TiCl_4 は，ガス中の水分との接触により塩化水素および酸化チタンを発生させる．これを避けるために，供給ガスポンベに乾燥管 (GL サイエンス社) を取り付け，ガス中の水分除去を行った．供給ガス流量は，マスフローコントローラー (HORIBASTEC 社) によって制御した．窒素ガスの一部は，液体の TiCl_4 が保存されたタンクへと導き，バブリングによって TiCl_4 蒸気を反応器へ供給した．また，バブリングは 313 K にて行った． TiCl_4 が反応器に達する前に管内で凝縮することを防ぐために，温度調整器 (Autonics, TZ4SP) と接続されたリボンヒーター (スリーハイ, 200W) を用いて，タンクから反応器までの管外壁の温度を約 318 K に保った．

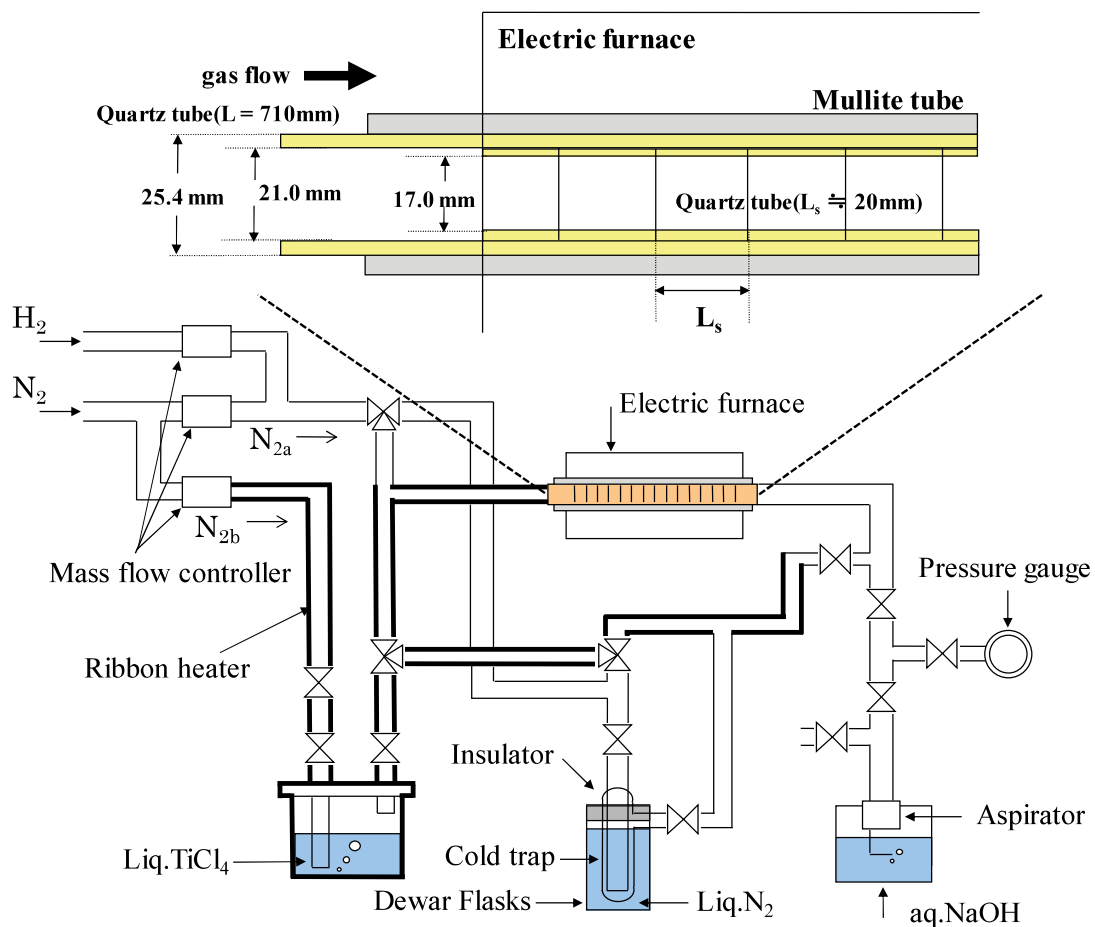


Fig.2.1 Experimental apparatus for TiN thermal CVD by a horizontal tubular reactor.

次に、反応器について述べる。横型管状電気炉（中外ブロックス株式会社，R32/250/12-P320）に石英管（外径：25.4 mm，内径：21 mm，長さ 710 mm，以降，石英外管と呼ぶ）を挿入した。窒化チタン (TiN) を析出させる基板には，石英管（外径 20 mm，内径 17 mm，長さ約 17–25 mm，以降，石英内管と呼ぶ）を用いた。なお，石英内管は，石英カッターを用いて自作しているため，石英粉末，水分，油などが付着している。そのため，アセトンに浸した石英内管を超音波洗浄器 (SHARP, UT-104) で約 1 時間洗浄し，恒温乾燥器で 3 時間乾燥させた。22 個の石英内管の質量を電子天秤（島津製作所，UW620H，島津製作所，秤量 g，最小表示 0.001 g，標

準偏差 0.01 g) で測定した後で、石英外管内に並べて設置した。その後、石英外管を供給ガス管およびガス処理部とウルトラトール(SWAGELOK, 316UT)を用いて接続した。管状電気炉と石英外管との間には、グラスウールを巻き、アルミホイルで覆うことで、出来るだけ熱損失を防いだ。成膜実験の開始前に、管壁温度を 373 K 以上に保ち窒素(N_2)ガスを約 1 時間流すことで石英内管壁における吸着水を可能な限り除去した。

次に、ガス処理部について述べる。反応器を出た主なガスは、窒素(N_2)、水素(H_2)、未反応の $TiCl_4$ および塩化水素によって構成される。本研究では、出口をアスピレーター (AS ONE 製) に接続し、水酸化ナトリウム(NaOH)水溶液を循環させることによって中和反応を起こさせた。また、操作圧力は、 $TiCl_4$ 供給前に圧力ゲージ(長野計器(株)製, AA15-123, -0.1~0.4 MPa)でモニターし、バルブによって調整した。この状態で、反応器入口および反応器出口のバルブを閉め、半日置くことで、実験経路に漏れがないかの確認を行った。

2.3 予備実験

成膜速度の評価を行う上で、i) $TiCl_4$ 蒸気の供給量、ii)管軸方向の内壁面温度分布を測定する必要がある。また、反応機構を考察するうえで、気固反応が生じるのが、石英内管上なのか、それとも気相中で生じるのかを明らかにしておく必要がある。本節では、これらの予備実験について述べる。

2.3.1 $TiCl_4$ 蒸気の供給量測定実験

$TiCl_4$ 蒸気の質量流量は、反応実験とは別に測定を行った。反応原料ガス($H_2+N_2+TiCl_4$ 蒸気)の出口部に、2つのバルブ付きのパイレックス製螺旋型トラップを接続した。もう片方にアスピレー

タを接続した。トラップとアスピレーターの配管の途中には、圧力ゲージ（長野計器(株)製，AA15-123， $-0.1\sim 0.4$ MPa）が接続されている。また，トラップの内容積は，約 200 cc である。

まず，真空状態のトラップ質量を求めた。トラップの片方のバルブを閉じたままでアスピレーターの最大排気量（ $=20$ L/min）でトラップ内のガスを 1 分間排出させた。その後，もう片方のバルブを閉じて，ほぼ真空状態のトラップ質量 g_0 [g] を測定した。

次に，液体窒素で満たしたデュワー管にトラップを設置した。所望の条件における H_2 流量， N_2 流量のみを供給し，圧力ゲージでモニターしながら， 50700 Pa になるように調整した。その後， $TiCl_4$ 蒸気を供給した。所定の時間 Δt 経過後，トラップの上流側のバルブを閉じ，アスピレーターの最大排気量（ $=20$ L/min）でトラップ内のガスを 1 分間排出させ，もう片方のバルブを閉じた。その後，デュワー管を取り外した。この時，トラップ表面には，凝固した水分が付着するので，ドライヤー（冷風モード）で 30 分程度乾燥させ，ほぼ真空状態の $TiCl_4$ が吸着したトラップ質量 $g_0+g_{TiCl_4}$ [g] を測定した。

この操作により， $TiCl_4$ タンクへの N_2 バブリング流量 (Q_{N_2b} [SLM]) と $TiCl_4$ 蒸気の質量流量 (\dot{g}_{TiCl_4} [g/min]) との関係を実験ごとに求めた。

測定結果の一例を Figure 2.2 に示した。縦軸に供給量 g_{TiCl_4} [g]，横軸に捕集時間 Δt [min] を示した。これより供給量は捕集時間に対して比例関係を持ち， $TiCl_4$ 供給量の割合が捕集時間によって変化しないことが分かる。さらに，最小二乗法による近似を用いて近似直線を求めた。直線の傾きは時間当たりの $TiCl_4$ 供給量を示している。

また，本実験では，操作圧力をアスピレーター前のバルブによって調整しているため，実験条件の違いが懸念される。本予備実験では，操作圧力を変えた時に， $TiCl_4$ 蒸気量がどの程度変化するかを調べた。その結果を Figure 2.3 に示す。これより $TiCl_4$ 捕集量

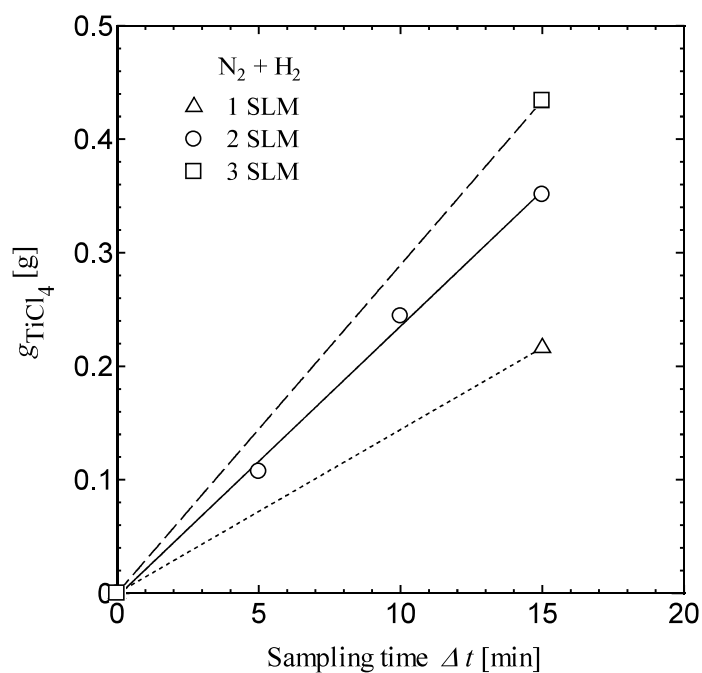


Fig. 2.2 Dependence of the mass of TiCl_4 vapor on sampling time using cold trap in liquid nitrogen.

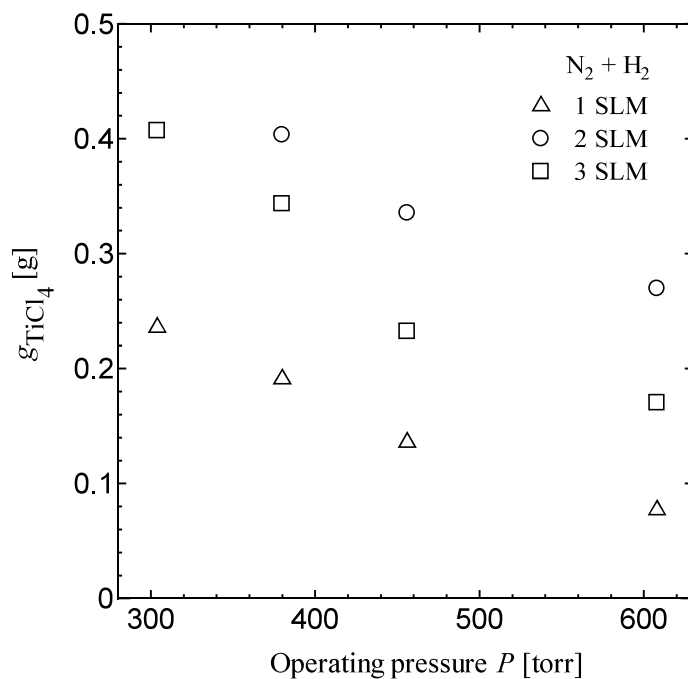


Fig. 2.3 Dependence of the mass of TiCl_4 vapor on the operating pressure using cold trap in liquid nitrogen at $\Delta t = 15$ min.

は操作圧力に対して比例関係を持つことが分かった。その結果、操作圧力に対する TiCl_4 捕集量の増減は一定の割合であるものの、380 torr 付近ではたとえ ± 20 torr の変化があったとしても、質量流量に大きな変化は見られないことが分かった。

y_{TiCl_4} は次のようにして求めた。反応場管内を流れる TiCl_4 , N_2 , H_2 の反応場入口での各モル流束 F_{TiCl_4} , F_{N_2} , F_{H_2} は、

$$F_{\text{TiCl}_4} = \frac{g_{\text{TiCl}_4}}{M_{\text{TiCl}_4}} \quad (2.2)$$

$$F_{\text{N}_2} = \frac{P_{\text{St}}(Q_{\text{N}_2} + Q_{\text{N}_2\text{b}})}{R_g T_{\text{St}}} \quad (2.3)$$

$$F_{\text{H}_2} = \frac{P_{\text{St}} Q_{\text{H}_2}}{R_g T_{\text{St}}} \quad (2.4)$$

となる。ここで、 $M_{\text{TiCl}_4} = 189.73$ g/mol, P_{St} : マスフローコントローラーの標準圧力 ($= 1.01325 \times 10^5$ Pa), T_{St} : マスフローコントローラーの標準温度 ($= 273.15$ K), R_g : 一般ガス定数 ($= 8.314$ J/(mol K)) である。

よって、 TiCl_4 のモル分率は、

$$y_{\text{TiCl}_4} = \frac{F_{\text{TiCl}_4}}{F_{\text{TiCl}_4} + F_{\text{N}_2} + F_{\text{H}_2}} \quad (2.5)$$

となる。本実験では、 TiCl_4 蒸気のモル分率を 0.0003 で一定になるように、各ガス流量を調節した。

2.3.2 気相中で生じる気固反応の検討

本実験で取り上げた TiN 膜が，気相中で前駆体を生成し，固体の TiN 粒子が生成され，そのあと膜になるという過程を経ることが想定される．本予備実験では，反応管出口にメンブレンフィルターを設置し，成膜実験中に生じる粉体の発生量を測定した．その結果，発生した粉体は，石英内管に蒸着した全成膜量の 1.5 % 以下であり，気相中での TiN 粒子生成は無視できることが分かった．

2.3.3 管軸方向の内壁面温度分布測定実験

反応管内の熱電対との設置の様子を Figure 2.4 に示した．成膜実験と同じ装置で反応管の下流側から直径 3 mm の K 型シース熱電対（岡崎製作所製 T35LC-1000A2K9B）を挿入し，反応管壁面の温度測定を行った．その結果は，データロガー（NR-1000, KEYENCE）中のメモリを介してノートパソコンに保存した．具体的には，次のように温度分布の測定を行った．

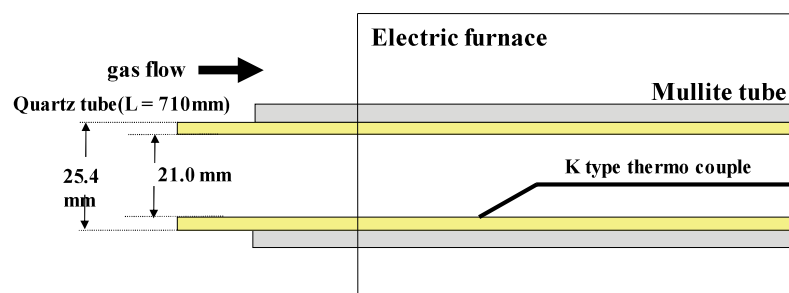


Fig. 2.4 The installed position of the thermo couple to measure the wall temperature in a tubular reactor.

- 1) 反応管の下流側から K 型シース熱電対を入れ，先端を $z = 0$ mm の地点に設置する．

- 2) 電気炉の電源を入れ，設定温度 T_s [K] を設定する．同時に N_2 を 1.0 SLM で流し始める．
- 3) 電気炉の温度が T_s [K] に達した後，総流量 Q_{all} [SLM] を調節する．
- 4) データロガーで反応管内部が定常状態になった際の温度を記録する．ここでの定常状態とは，サンプリング周期 1 min に対し 5 min 程度，温度変化が 2 K 以内で保たれた状態とする．温度を記録したら，コンプレッションフィッティングを緩め，2 cm ずつ下流側に引き出していく．これを繰り返し $0 \text{ mm} \leq z \leq 400 \text{ mm}$ の 20 点を測定した．

Figure 2.5 に $T_s = 1273 \text{ K}$ における反応管内の壁面温度分布の総ガス流量依存性を示す． $Q_{all} = 2.0 \text{ SLM}$ をみると，入口では，約 540 K であった． $0 \text{ m} < z < 0.08 \text{ m}$ では，壁面温度は， z とともに直線的に増加した．その後，設定温度に漸近し， $0.1 \text{ m} < z < 0.3 \text{ m}$ では，壁面温度がほぼ一定となる，均熱区間(測定温度が設定温度から誤差 -5% 以内に収まる範囲)が形成されることが分かった．さらに下流では， z とともに直線的に減少することが分かった．この場合，出口温度は約 800 K であった．総ガス流量を増加させると，対流伝熱によって，均熱区間までは温度が最大で 30 K 低下し，逆に均熱区間を超えた地点では，温度が最大で 70 K ほど上昇することがわかった．

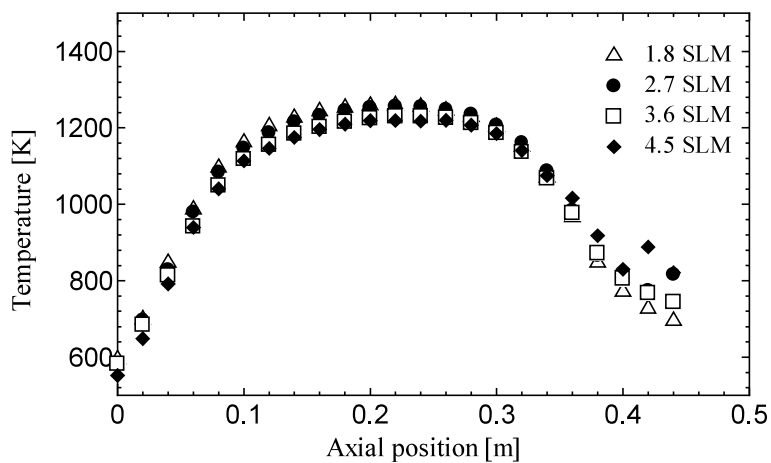


Fig. 2.5 Growth rate distribution of TiN film by thermal CVD along axial direction for various total gas flow rate.

Figure 2.6 に、 $Q_{N_2} = 3.0$ SLM における反応管内の壁面温度分布の設定温度依存性を示す。 $T_s = 1173$ K をみると、入口では、約 540 K であった。 $0 \text{ m} < z < 0.08 \text{ m}$ では、壁面温度は、 z とともに直線的に増加した。その後、設定温度に漸近し、 $0.1 \text{ m} < z < 0.3 \text{ m}$ では、壁面温度がほぼ一定となる、均熱区間(測定温度が設定温度から誤差 -5%以内に入る範囲)が形成されることが分かった。さらに下流では、 z とともに直線的に減少することが分かった。この場合、出口温度は約 750 K であった。設定温度を高くすると、熱損失が大きくなるため、均熱区間が短くなる、上に凸の放物上の温度分布が形成されることが分かった。

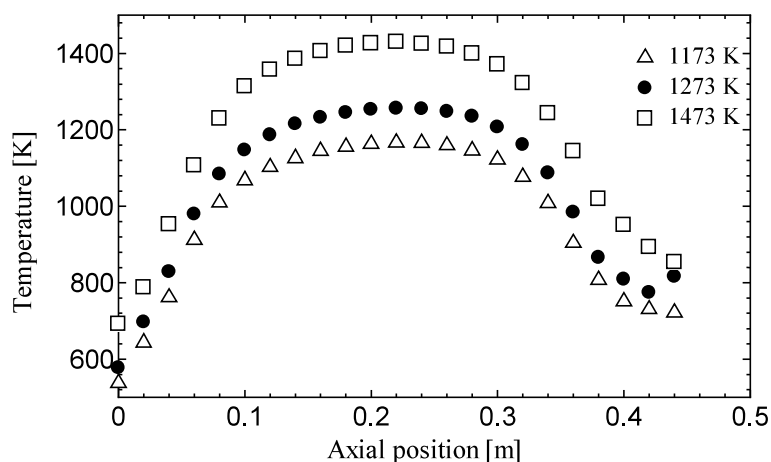
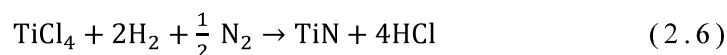


Fig. 2.6 Growth rate distribution of TiN film by thermal CVD along axial direction for various setting temperature.

2.4 成膜実験方法

管状電気炉のスイッチを入れ，反応器の温度を昇温させた．なお，昇温中は， N_2 のみを後述する実験条件の総流量で供給した．電気炉の温度が設定温度 T_s [K] に達した後，所望の実験条件における H_2 ， N_2 ，および $TiCl_4$ 蒸気を反応器内に供給し，次式にしたがって化学反応を起こさせた．



成膜時間は 5 時間で一定とした．成膜実験中には，反応器出口から排出される塩化水素および未反応の $TiCl_4$ 蒸気によってアスピレータ中の水溶液の pH が上昇することが予想される．本実験では，成膜実験中に，30 分おきに pH を計測し，適量の NaOH を水溶液に投入した．成膜開始から 5 時間経過後， $TiCl_4$ 蒸気の供給を止め，30 分間 N_2 ガスを供給し，未反応の $TiCl_4$ 蒸気を反応器から排出させた．その後，反応器前後のバルブを閉め，実験を終了した．十分に反応器の温度が低下した後，ウルトラツール

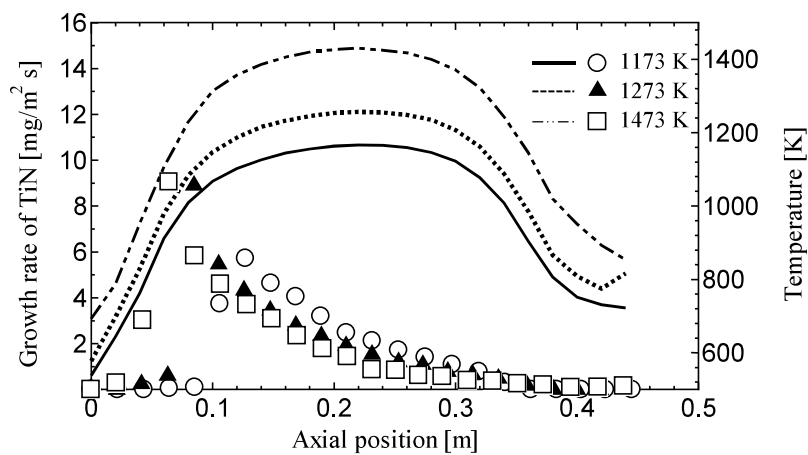
(SWAGelok, 316UT)を緩めて、石英短管を取り出した。石英短管の重量を電子天秤（UW620H，島津製作所，秤量 g，最小表示 0.001 g，標準偏差 0.01 g）で測定し，石英短管の内表面積当たりの成膜速度を算出した。実験条件を Table 2.1 に示した。

Table 2.1 Experimental condition

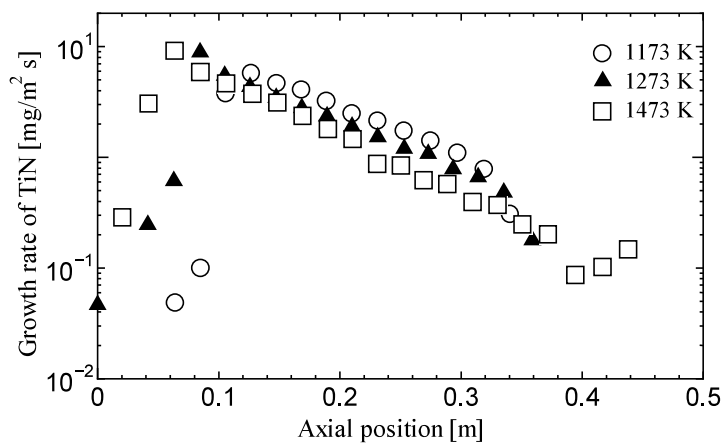
| | |
|--|-------------|
| Setting temperature by PID controller, T_s [K] | 1173 – 1473 |
| Total gas flow rate, Q_{all} [SLM] | 1.8 – 4.5 |
| Bubbling N_2 gas flow rate, Q_{N_2b} [SLM] | 0.2 – 0.5 |
| Nitrogen flow rate, Q_{N_2} [SLM] | 0.6 – 1.5 |
| Hydrogen flow rate, Q_{H_2} [SLM] | 1.0 – 2.5 |
| Total pressure at reactor exit, P [Pa] | 50700 |
| Reaction time, t [h] | 5 |
| Molar fraction of $TiCl_4$, y_{TiCl_4} | 0.0003 |

2.5 成膜実験結果

Figure 2.7 に成膜速度の反応管軸方向分布図の設定温度依存性を示す。Figures 2.7 (a), (b) の縦軸は、それぞれ普通目盛と対数目盛である。Figure 2.7 (a) には、管軸方向の温度分布（ライン）を併記した。Figure 2.7 (a) より、 $T_s = 1173 \text{ K}$ の場合、反応管入口から軸方向に沿って $z = 0.08 \text{ m}$ まではほとんど成膜していない。しかし、 $T_{1w} = 1050 \text{ K}$ を超えた $z = 0.1 \text{ m}$ 近傍で急激に成膜し、最大となることがわかる。 $0.12 \text{ m} < z < 0.32 \text{ m}$ 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、急激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。設定温度を高くすると、より上流側から成膜が始まり、 $T_s = 1173 \text{ K}$ から 1273 K にかけては成膜速度の最大値が大きくなっているが、 1473 K では最大値はほぼ一定になっていることがわかった。この結果より、設定温度 1473 K 以上においては成膜速度が一部制限されていると言える。また、いずれの条件でも、成膜速度は、(a) 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、(b) 均熱区間において成膜速度が急激に減少する領域、に分類できることがわかった。Figure 2.7 (b) の片対数グラフをみると、均熱区間において、成膜速度は直線的に減少し、その傾きは、設定温度が大きくなるほど大きくなることがわかった。



a) Normal scale



b) Semi-log scale

Figure 2.7 Growth rate distribution of TiN film by thermal CVD along axial direction for various total gas flow rate.

Figure 2.8 に成膜速度の反応管軸方向分布図の総ガス流量依存性を示す. Figures 2.8 (a), (b) の縦軸は, それぞれ普通目盛と対数目盛である. Figure 2.8 (a) には, 管軸方向の温度分布(ライン)を併記した. Figure 2.8 (a) より, 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とみなせる. しかし, 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. また, この条件でも, Figure 2.7 と同様に成膜速度は2つの領域に分類できることがわかった. Figure 2.8 (b) の片対数グラフをみると, 均熱区間において, 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。

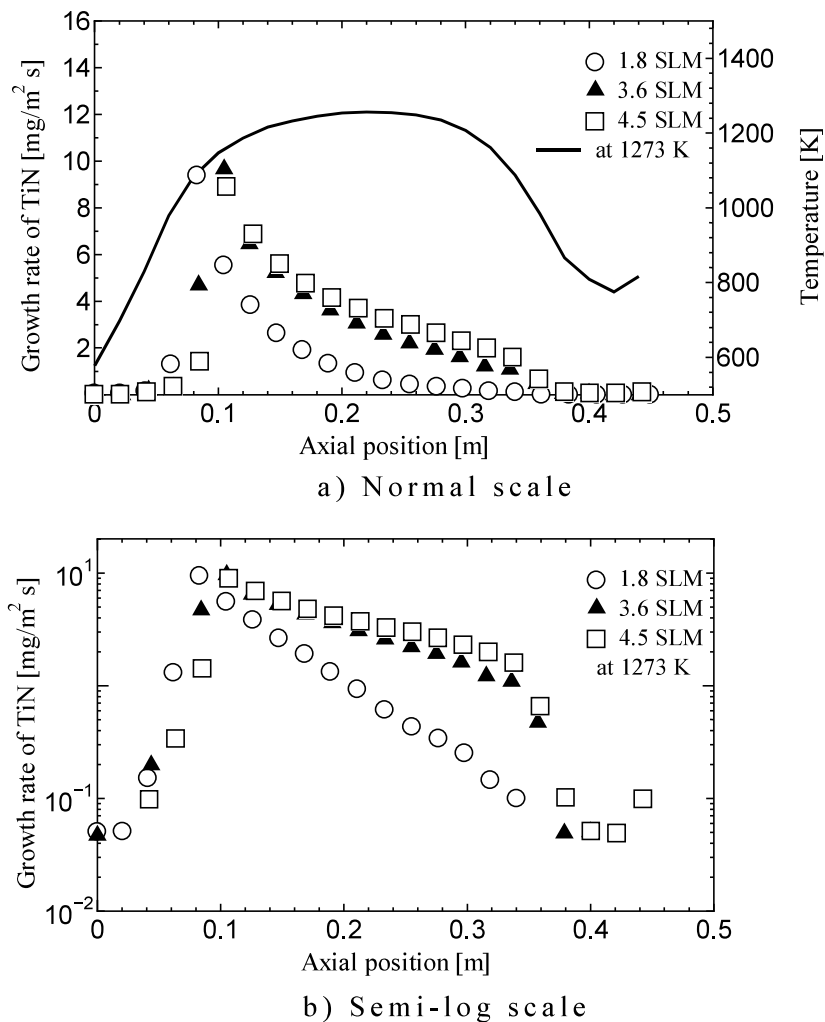


Fig.2.8 Growth rate distribution of TiN film by thermal CVD along axial direction for various total gas flow rate.

2.6 表面反応速度定数の算出

2.6.1 反応経路および微分反応器概念

2.5 節に記述した一連の実験結果より、反応モデルは大きく 2 つの領域 (a: 石英管内壁面の温度の上昇と成膜速度の上昇とが対応している領域, b: 均熱区間において成膜速度が急激に減少する

領域)に分けることができる。

領域 a) では，原料の枯渇がなく，基板表面上に拡散した原料が表面反応により成膜されたと考えられる。温度上昇につれて，成膜速度が大きくなっていることから，この領域では表面反応律速であることが示唆される。

表面反応速度定数は，領域 a)において，Figure 2.9 に示す微分反応器を仮定し，次のように求めた。反応管内に設置した i 番目の短管における物質収支は，Eq. (2.8)で表される。

$$\overline{UC_{\text{TiCl}_4}}\Big|_i - \overline{UC_{\text{TiCl}_4}}\Big|_{i+1} - \frac{G_{\text{Exp},i}}{M_{\text{TiN}}} = 0 \quad (2.8)$$

ここで，平均流速および TiCl_4 のモル濃度は，石英管内壁面の位置における温度を考慮すれば，

$$\overline{U}_i = U_0 \frac{T_{\text{IW},i}}{T_0} \quad (2.9)$$

$$\overline{C_{\text{TiCl}_4,i}} = \overline{C}_0 \frac{T_0}{T_{\text{IW},i}} \frac{y_{\text{TiCl}_4,i}}{y_{\text{TiCl}_4,0}} \quad (2.10)$$

Equations (2.11) と (2.12) を Eq. (2.10) に代入すると，

$$\frac{y_{\text{TiCl}_4,i}}{y_{\text{TiCl}_4,0}} - \frac{y_{\text{TiCl}_4,i+1}}{y_{\text{TiCl}_4,0}} - \frac{G_{\text{Exp},i}}{U_0 \overline{C}_0 M_{\text{TiN}}} = 0 \quad (2.11)$$

Equation (2.13) を用いて，反応器入口から TiCl_4 のモル分率の予測値が順次算出される。短管 i における平均濃度は，

$$C_{\text{ave},i} = \frac{1}{2} \left(\overline{C}_0 \frac{T_0}{T_{\text{IW},i}} \frac{y_{\text{TiCl}_4,i}}{y_{\text{TiCl}_4,0}} + \overline{C}_0 \frac{T_0}{T_{\text{IW},i+1}} \frac{y_{\text{TiCl}_4,i+1}}{y_{\text{TiCl}_4,0}} \right) \quad (2.12)$$

で表される。成膜速度が TiCl_4 濃度の一次反応で表されると仮定すれば、

$$G_{\text{Exp},i} = k_{s,i} C_{\text{ave},i} \quad (2.13)$$

よって、短管 i における表面反応速度定数は次の Eq. (2.14) より求めることが可能である。

$$k_{s,i} = \frac{G_{\text{Exp},i}}{C_{\text{ave},i}} \quad (2.14)$$

Equation (2.14) より求めた表面反応速度定数のアレニウスプロットを Figure 2.10 に示す。これより、ピーク位置以降を除いた表面反応律速下での表面反応速度定数は、温度の上昇とともに速度定数が大きくなる結果が得られた。表面反応速度定数は、石英管内壁面の温度を使用しアレニウスの式に従うとすると、次式で表される。

$$k_s = k_{s0} \exp\left(-\frac{\Delta E_s}{R_g T_{1W}}\right) \quad (2.15)$$

ここで、 k_{s0} : 頻度因子 [m/s], ΔE_s : 活性化エネルギー [J/kg] を示す。Figure 2.10 から、これらの値を求めると、本実験では、

$$k_{s0} = 2.00 \times 10^6 \text{ [m/s]} \quad (2.16)$$

$$\Delta E_s = 163.2 \text{ [kJ/mol]} \quad (2.17)$$

となることが分かった。

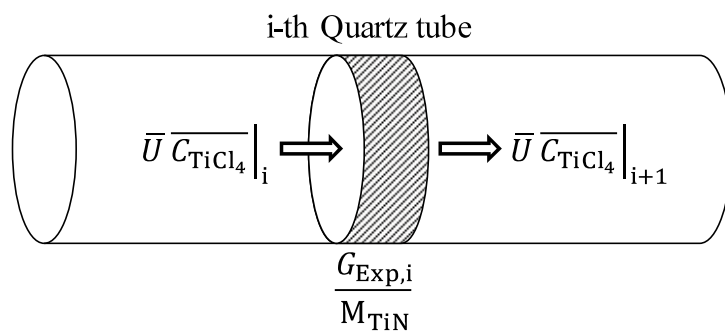


Fig. 2.9 Material balance in an i-th quartz differential reactor.

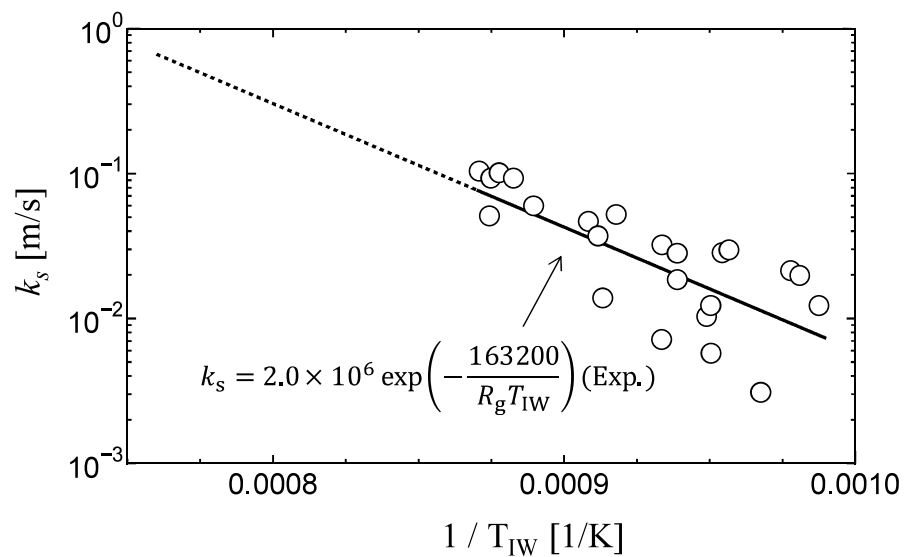


Fig. 2.10 Arrhenius plots for rate constants of surface reaction during thermal CVD of TiN film.

2.7 成膜実験のまとめ

熱 CVD 法を用いた TiN 膜生成実験を行い，総ガス流量および設定温度を変化させた場合の成膜速度分布への影響を検証した．その結果，設定温度を高くすると，より上流側から成膜が始まり， $T_s = 1173 \text{ K}$ から 1273 K にかけては成膜速度の最大値が大きくなっているが， 1473 K では最大値はほぼ一定になっていた．総ガス流量を変化させた場合，成膜速度の最大値は，ガス流量によらずほぼ一定とみなせる．しかしながら，ガス流量を増加させるにつれ，より下流から成膜が開始されることが確認された．いずれの条件でも，成膜速度は，(a) 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，(b) 均熱区間において成膜速度が急激に減少する領域，に分類できることがわかった．

一連の実験結果より，領域 (a) での表面反応速度定数を微分反応器の概念を適用して求めた．その結果，得られた表面反応速度定数は $k_{s0} = 2.00 \times 10^6 \text{ [m/s]}$, $\Delta E_s = 163.2 \text{ [kJ/mol]}$ となることがわかった．

第 3 章 TiN 成膜過程における熱・物質移動解析

3.1 研究の背景

本章では，水平型熱 CVD 炉内において原料の TiCl_4 が化学反応を経て TiN の固体膜を形成する過程における，熱・物質移動現象について，数値解析によって検討する．まず，流れに関する方程式，エネルギー方程式，原料の TiCl_4 の拡散方程式および境界条件について導出を行い，離散化方法，計算スキームについて述べる．また， TiCl_4 の濃度分布を用いて，成膜速度分布を算出し，実験結果との比較を行う．さらに，作成した熱・物質移動解析コードに，表面反応速度定数を予測するための非線形最小 2 乗法を組み込み，汎用的な数値解析を試みる．

3.2 解析モデルおよび計算に用いた仮定

温度 T_0 で供給された TiCl_4 を含む原料混合ガスは $z=0$ の反応管入口から管軸方向に沿って流れていくに従って，気相反応による成膜前駆体の生成，または表面反応で固体膜を析出する．それと同時に，生成した成膜前駆体も反応管内を流れていきながら表面に拡散し，固体膜を析出していく．

この時，以下のような仮定を置き，最適な表面反応速度定数を求めるために簡略化した熱物質移動解析を行った．

- 1) 速度場，温度場，濃度場は 2 次元定常である．
- 2) 半径方向の速度は 0 である．
- 3) 流れ方向の速度分布は，ポアズイユ流れを仮定する．
- 4) エネルギー保存式および拡散方程式について，半径方向の対流項，流れ方向の拡散項を無視する．
- 5) 固体壁面の温度分布は，実測値を用いる．

- 6) 理想気体の法則が成立する。
- 7) 気体は， TiCl_4 の濃度は希薄であるとし，一定濃度の N_2 と H_2 からなる混合気体である。
- 8) すべての物性値の温度依存性を考慮する。

3.2.1 基礎方程式および境界条件

水平型反応管内におけるガスの流れ場は入口から出口までの間に障害物が存在しないことを考慮すると，完全に発達したポアズイユ流であると仮定することができる。よって，混合ガスの速度分布は，

$$U = 2\bar{U}_0 \frac{\bar{T}}{T_0} \left(1 - \left(\frac{r}{R}\right)^2\right) \quad (3.1)$$

と表される。ここで， \bar{T} [K] は，反応管の半径方向に関する混合平均温度であり，

$$\bar{T} = \frac{\int_0^R 2\pi r T \left(1 - \left(\frac{r}{R}\right)^2\right)}{\int_0^R 2\pi r \left(1 - \left(\frac{r}{R}\right)^2\right)} \quad (3.2)$$

と示される。

本研究の実験条件における反応管内の圧力損失は Eq. (3.3) によって評価した。その結果を Table 3.1 に示す。これより，全条件において，最大でも 2.7 Pa であった。したがって，全圧 50700 Pa に対し 1% 未満であるため，圧力損失の影響は無視することにした。

$$\Delta P = \frac{8\mu L_{\text{reac}} Q_{\text{in}}}{\pi r^4} \quad (3.3)$$

Table 3.1 Pressure Drop from reactor inlet to reactor outlet [Pa]

($L_{\text{reac}} = 0.44 \text{ m}$)

| Flow Rate [SLM] | 1173 K | 1273 K | 1473 K |
|-----------------|--------|--------|--------|
| 1.8 | - | 0.77 | 1.02 |
| 2.7 | 0.97 | 1.13 | 1.57 |
| 3.6 | - | 1.50 | 2.13 |
| 4.5 | - | 1.86 | 2.70 |

半径方向の対流による熱移動と軸方向の熱伝導を無視するとエネルギー保存式は

$$\frac{\partial(\rho C_p U T)}{\partial z} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \lambda \frac{\partial T}{\partial r} \right) \quad (3.4)$$

TiCl_4 の半径方向の対流による物質移動と軸方向の拡散による物質移動を無視できると仮定すると、拡散方程式は次式によって与えられる。

$$\frac{\partial(UC_{\text{TiCl}_4})}{\partial z} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r D \frac{\partial C_{\text{TiCl}_4}}{\partial r} \right) \quad (3.5)$$

と示される。また Eqs. (3.4), (3.5) の境界条件を Table 3.2 に示した。

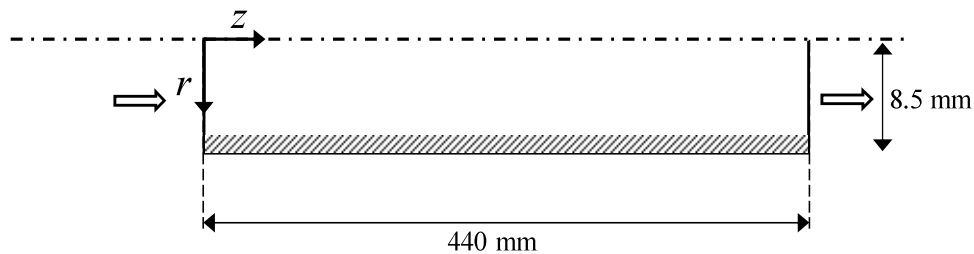


Fig. 3.1 Calculation domain in the tubular reactor for thermal TiN CVD

Table 3.2 Boundary Conditions for heat and mass transfer during TiN thermal CVD

| | $z=0$ | $r=0$ | $r=R$ |
|----------------------------------|---------------------------|---|--|
| Mass balance for TiCl_4 | $C_{\text{TiCl}_4} = C_0$ | $\frac{\partial C_{\text{TiCl}_4}}{\partial r} = 0$ | $-D \frac{\partial C_{\text{TiCl}_4}}{\partial r} = k_s C_{\text{TiCl}_4}$ |
| Energy balance | $T = T_0$ | $\frac{\partial T}{\partial r} = 0$ | $T = T_{\text{Iw}}(z)$ |

反応管入口濃度 C_0 は実測値を使用した。

3.2.2 離散化

数値解析を行うためには基礎式を離散化する必要がある。本研究では厳密に保存則が成立する有限体積法を用いて解析を行った。以下にエネルギー方程式と TiCl_4 の拡散方程式に関する離散化方法について述べる。

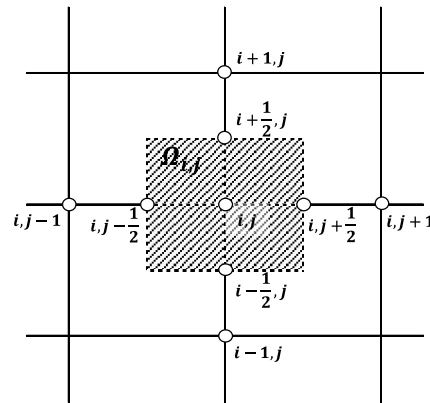


Fig. 3.2 The lattice point which applies the control volume method

Equation (3.4)のエネルギー方程式の両辺を Figure 3.2 で示す領域 $\Omega_{i,j}$ について積分すると、

$$\iint_{\Omega_{i,j}} \frac{\partial(\rho C_p UT)}{\partial z} r dr dz = \iint_{\Omega_{i,j}} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \lambda \frac{\partial T}{\partial r} \right) r dr dz \quad (3.6)$$

となる.

Equation (3.6) の左辺について

$$\begin{aligned} \iint_{\Omega_{i,j}} \frac{\partial(\rho C_p UT)}{\partial z} r dr dz &= \int_{z_{j-\frac{1}{2}}}^{z_{j+\frac{1}{2}}} \frac{\partial(\rho C_p UT)}{\partial z} dz \int_{r_{i-\frac{1}{2}}}^{r_{i+\frac{1}{2}}} r dr \\ &= r_i \Delta r_i \int_{z_{j-\frac{1}{2}}}^{z_{j+\frac{1}{2}}} \frac{\partial(\rho C_p UT)}{\partial z} dz \\ &= r_i \Delta r_i \left(\rho C_p UT \Big|_{z_{j+\frac{1}{2}}} - \rho C_p UT \Big|_{z_{j-\frac{1}{2}}} \right) \\ &= r_i \Delta r_i \rho_j C_{p,j} U_j (T_{i,j} - T_{i,j-1}) \quad (3.7) \end{aligned}$$

となる.

Equation (3.6) の右辺についても同様に展開すると

$$\begin{aligned} \iint_{\Omega_{i,j}} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \lambda \frac{\partial T}{\partial r} \right) r dr dz &= \int_{r_{i-\frac{1}{2}}}^{r_{i+\frac{1}{2}}} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \lambda \frac{\partial T}{\partial r} \right) r dr \int_{z_{j-\frac{1}{2}}}^{z_{j+\frac{1}{2}}} dz \\ &= \Delta z_j \int_{r_{i-\frac{1}{2}}}^{r_{i+\frac{1}{2}}} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \lambda \frac{\partial T}{\partial r} \right) dr \\ &= \Delta z_j \left(r_{i+\frac{1}{2}} \lambda \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r_{i+\frac{1}{2}}} - r_{i-\frac{1}{2}} \lambda \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r_{i-\frac{1}{2}}} \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \Delta z_j \lambda_j \left(r_{i+\frac{1}{2}} \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r_{i+\frac{1}{2}}} - r_{i-\frac{1}{2}} \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r_{i-\frac{1}{2}}} \right) \\
&= \Delta z_j \lambda_j \left\{ \left(r_i + \frac{1}{2} \Delta r_i \right) \frac{T_{i+1,j} - T_{i,j}}{r_{i+1} - r_i} - \left(r_i - \frac{1}{2} \Delta r_i \right) \frac{T_{i,j} - T_{i-1,j}}{r_i - r_{i-1}} \right\} \quad (3.8)
\end{aligned}$$

となる。

Equations (3.7)と(3.8)をまとめると

$$r_i \Delta r_i \rho_j C_{p,j} U_j (T_{i,j} - T_{i,j-1}) = \Delta z_j \lambda_j \left\{ \left(r_i + \frac{1}{2} \Delta r_i \right) \frac{T_{i+1,j} - T_{i,j}}{r_{i+1} - r_i} - \left(r_i - \frac{1}{2} \Delta r_i \right) \frac{T_{i,j} - T_{i-1,j}}{r_i - r_{i-1}} \right\}$$

となり,

$$A_{i+1,j} = R_A^* = -\Delta z_j \lambda_j \left(r_i + \frac{1}{2} \Delta r_i \right) \frac{1}{r_{i+1} - r_i} \quad (3.9)$$

$$A_{i-1,j} = R_B^* = -\Delta z_j \lambda_j \left(r_i - \frac{1}{2} \Delta r_i \right) \frac{1}{r_i - r_{i-1}} \quad (3.10)$$

と置けば,

$$A_{i,j} = -R_A^* - R_B^* + r_i \Delta r_i \rho_j C_{p,j} U_j \quad (3.11)$$

$$B_i = r_i \Delta r_i \rho_j C_{p,j} U_j T_{i,j-1} \quad (3.12)$$

Equation (3.4) の境界条件について Table 3.2 より

$$T = T_0 \text{ (at } z = 0)$$

$$\frac{\partial T}{\partial r} = 0 \text{ (at } r = 0)$$

$$T = T_{IW}(Z) \text{ (at } r = R)$$

であるので，離散化を行うと

$$T_{i,0} = T_0 \text{ (at } j = 0) \quad (3.13)$$

$$T_{1,j} = T_{0,j} \text{ (at } i = 0) \quad (3.14)$$

$$T_{N,j} = T_{1Wj} \text{ (at } i = N) \quad (3.15)$$

が得られる．よって，離散化された基礎方程式 Eqs. (3.9)-(3.12) および境界条件 Eqs. (3.13)-(3.15) より 3 重対角行列

$$[A_{i+1,j} \quad A_{i,j} \quad A_{i-1,j}] \begin{bmatrix} T_{i+1,j} \\ T_{i,j} \\ T_{i-1,j} \end{bmatrix} = B_i (i = 0, 1, \dots, N-1, N; j = 0, 1, \dots, M-1, M)$$

が得られ，連立 1 次方程式を求めることで解を得ることができる．式(3.5)の TiCl_4 の拡散方程式の両辺を Figure 3.2 で示す領域 $\Omega_{i,j}$ について積分すると，

$$\iint_{\Omega_{i,j}} \frac{\partial(UC_{\text{TiCl}_4})}{\partial z} r dr dz = \iint_{\Omega_{i,j}} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r D \frac{\partial C_{\text{TiCl}_4}}{\partial r} \right) r dr dz \quad (3.16)$$

となる．

Equation (3.16) の左辺について

$$\begin{aligned} \iint_{\Omega_{i,j}} \frac{\partial(UC_{\text{TiCl}_4})}{\partial z} r dr dz &= \int_{z_{j-\frac{1}{2}}}^{z_{j+\frac{1}{2}}} \frac{\partial(UC_{\text{TiCl}_4})}{\partial z} dz \int_{r_{i-\frac{1}{2}}}^{r_{i+\frac{1}{2}}} r dr \\ &= r_i \Delta r_i \int_{z_{j-\frac{1}{2}}}^{z_{j+\frac{1}{2}}} \frac{\partial(UC_{\text{TiCl}_4})}{\partial z} dz \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= r_i \Delta r_i \left(U C_{\text{TiCl}_4} \Big|_{z_{j+\frac{1}{2}}} - U C_{\text{TiCl}_4} \Big|_{z_{j-\frac{1}{2}}} \right) \\
&= r_i \Delta r_i U_j \left(C_{\text{TiCl}_4, i, j} - C_{\text{TiCl}_4, i, j-1} \right) \quad (3.17)
\end{aligned}$$

となる.

Equation (3.16)の右辺についても同様に展開すると

$$\begin{aligned}
\iint_{\Omega_{i,j}} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r D \frac{\partial C_{\text{TiCl}_4}}{\partial r} \right) r dr dz &= \int_{r_{i-\frac{1}{2}}}^{r_{i+\frac{1}{2}}} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r D \frac{\partial C_{\text{TiCl}_4}}{\partial r} \right) r dr \int_{z_{j-\frac{1}{2}}}^{z_{j+\frac{1}{2}}} dz \\
&= \Delta z_j \int_{r_{i-\frac{1}{2}}}^{r_{i+\frac{1}{2}}} \frac{\partial}{\partial r} \left(r D \frac{\partial C_{\text{TiCl}_4}}{\partial r} \right) dr \\
&= \Delta z_j \left(r_{i+\frac{1}{2}} D \frac{\partial C_{\text{TiCl}_4}}{\partial r} \Big|_{r_{i+\frac{1}{2}}} - r_{i-\frac{1}{2}} D \frac{\partial C_{\text{TiCl}_4}}{\partial r} \Big|_{r_{i-\frac{1}{2}}} \right) \\
&= \Delta z_j D_j \left(r_{i+\frac{1}{2}} \frac{\partial C_{\text{TiCl}_4}}{\partial r} \Big|_{r_{i+\frac{1}{2}}} - r_{i-\frac{1}{2}} \frac{\partial C_{\text{TiCl}_4}}{\partial r} \Big|_{r_{i-\frac{1}{2}}} \right) \\
&= \Delta z_j D_j \left\{ \left(r_i + \frac{1}{2} \Delta r_i \right) \frac{C_{\text{TiCl}_4, i+1, j} - C_{\text{TiCl}_4, i, j}}{r_{i+1} - r_i} - \left(r_i - \frac{1}{2} \Delta r_i \right) \frac{C_{\text{TiCl}_4, i, j} - C_{\text{TiCl}_4, i-1, j}}{r_i - r_{i-1}} \right\} \quad (3.18)
\end{aligned}$$

となる.

Equations (3.17)と(3.18)をまとめると

$$\begin{aligned}
&r_i \Delta r_i U_j \left(C_{\text{TiCl}_4, i, j} - C_{\text{TiCl}_4, i, j-1} \right) \\
&= \Delta z_j D_j \left\{ \left(r_i + \frac{1}{2} \Delta r_i \right) \frac{C_{\text{TiCl}_4, i+1, j} - C_{\text{TiCl}_4, i, j}}{r_{i+1} - r_i} \right. \\
&\quad \left. - \left(r_i - \frac{1}{2} \Delta r_i \right) \frac{C_{\text{TiCl}_4, i, j} - C_{\text{TiCl}_4, i-1, j}}{r_i - r_{i-1}} \right\}
\end{aligned}$$

となり,

$$A_{i+1,j} = -\Delta z_j D_j \left(r_i + \frac{1}{2} \Delta r_i \right) \frac{1}{r_{i+1} - r_i} \quad (3.19)$$

$$A_{i-1,j} = -\Delta z_j D_j \left(r_i - \frac{1}{2} \Delta r_i \right) \frac{1}{r_i - r_{i-1}} \quad (3.20)$$

と置けば,

$$A_{i,j} = -A_{i+1,j} - A_{i-1,j} + r_i \Delta r_i U_j \quad (3.21)$$

$$B_i = r_i \Delta r_i U_j C_{\text{TiCl}_4, i, j-1} \quad (3.22)$$

が得られる.

TiCl_4 の拡散方程式の境界条件について Table 3.2 より

$$C_{\text{TiCl}_4} = C_0 \quad (\text{at } z = 0)$$

$$\frac{\partial C_{\text{TiCl}_4}}{\partial r} = 0 \quad (\text{at } r = 0)$$

$$-D \frac{\partial C_{\text{TiCl}_4}}{\partial r} = k_s C_{\text{TiCl}_4} \quad (\text{at } r = R)$$

であるので, 離散化を行うと

$$C_{\text{TiCl}_4, i, 0} = C_0 \quad (\text{at } j = 0) \quad (3.23)$$

$$C_{\text{TiCl}_4, 1, j} = C_{\text{TiCl}_4, 0, j} \quad (\text{at } i = 0) \quad (3.24)$$

$$\left\{ 1 + \frac{k_{s, i, j}}{D_j} (r_i - r_{i-1}) \right\} C_{\text{TiCl}_4, N, j} - C_{\text{TiCl}_4, N-1, j} = 0 \quad (\text{at } i = N) \quad (3.25)$$

が得られる. 離散化された基礎方程式 Eqs. (3.19)-(3.22) および境

界条件 Eqs. (3.23)-(3.25) より 3 重対角行列

$$[A_{i+1,j} \quad A_{i,j} \quad A_{i-1,j}] \begin{bmatrix} C_{\text{TiCl}_4 i+1,j} \\ C_{\text{TiCl}_4 i,j} \\ C_{\text{TiCl}_4 i-1,j} \end{bmatrix} = B_i \quad (i = 0, 1, \dots, N-1, N; j = 0, 1, \dots, M-1, M)$$

が得られ, 連立 1 次方程式を求めることで解を得ることができる. 各軸方向位置 j における物性値は常に更新された値を用いて計算を行った.

3.3 解析方法

本研究では水平型熱 CVD 炉内において原料の TiCl_4 が化学反応を経て TiN の固体膜を形成する過程を Figure 3.1 に示した 2 次元円筒領域で数値解析を行った. 計算は, 半径方向に 100 分割, 軸方向に 2000 分割した直方体メッシュを用いて行った

TiN の成膜速度 G_{cal} は以下の式で評価した.

$$G_{\text{cal}} = DM_{\text{TiN}} \frac{\partial C_{\text{TiCl}_4}}{\partial r} \quad \text{at } r = R \quad (3.26)$$

数値解析に使用した各物性値は温度依存性を考慮し, 混合平均温度 \bar{T} を用いて求めた. Table 3.3 に物性値の温度依存性を示す.

Equations (3.1)–(3.5) および境界条件を有限体積法によりそれぞれ離散化し, 得られた連立方程式を THOMAS 法によって解くことにより, TiCl_4 の原料濃度分布, 反応管内温度分布を求めた. さらに Eq. (3.6) を用いて TiN の成膜速度分布を求めた.

簡略化した熱物質移動解析では TiN の成膜速度分布を数値解析によって求めるために, 以下の 2 つの解析方法を用いて検討を行った.

Table 3.3 Dependence of physical properties on temperature

| | Nomenclature | Equation |
|---|--------------|--|
| Density [kg/m ³] | ρ | $\rho_{\text{in}} \frac{\bar{T}_0}{\bar{T}}$ |
| Thermal conductivity [W/m/K] | λ | $1.23 \times 10^{-3} \bar{T}^{0.716}$ |
| Specific heat [J/kg/K] | C_p | $1.84 \times 10^3 + 0.268 \bar{T}$ |
| Diffusion coefficient [m ² /s] | D | $\frac{1.67 \times 10^{-4}}{P} \bar{T}^{1.75}$ |

【解析方法 1】 第 2 章 2.5 節の 1 次元の微分反応器モデルに基づき得られた表面反応速度定数を使用し，TiCl₄ の拡散係数(3.2.3 節に記述)は *Chapman-Enskog* の理論より求めた値を使用した。速度分布，温度分布および濃度分布については，簡略化された熱物質移動に関する Eqs. (3.1)-(3.5) を同時に解くことにより求めた。その後，Eq. (3.26) によって成膜速度分布を計算した。

【解析方法 2】 表面反応速度定数について，より汎用的な値を算出するために，前述した熱物質移動解析と LM 法(詳細は 3.2.4 に記述)を組み合わせた最適化によって成膜速度分布の計算を行った。

3.3.1 拡散係数について

拡散律速時の反応管内完全発達流れにおける領域での成膜速度分布と TiCl₄ または成膜前駆体(TiCl₃，TiCl₂，TiCl)の拡散係数との関係は，Eq. (3.27) で表される(Akiyama 2005)。

$$D = -\frac{d(\ln G_{\text{exp}})}{dz} R^2 U \frac{1}{Sh} \quad (3.27)$$

ここで，シャーウッド数 $Sh = 3.66$ である．低圧から常圧における 2 成分混合拡散理論は確立されており，*Chapman-Enskog* の理論 (Reid *et al.* 1988; Bird *et al.* 1960) に基づき $TiCl_4$ ， $TiCl_3$ ， $TiCl_2$ および $TiCl$ の拡散係数を求め，壁面における $TiCl_4$ の濃度を 0 とし，それぞれの拡散係数を使用して計算した成膜速度分布と実験結果との比較を Figure 3.3 に示した．尚，*Chapman-Enskog* による拡散係数は Eq. (3.28) で表現される．

$$D = 0.0018583 \frac{\sqrt{T^3 \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)}}{P\sigma\Omega} \quad (3.28)$$

Figure 3.3 における実験結果のグラフについて成膜開始位置を z_p とし，成膜速度分布の初期値が原点と重なるように平行移動させて片対数表示を行った．1173 K および 1473 K のそれぞれの条件において均熱区間における成膜速度分布の傾きは $TiCl$ の拡散係数を使用した計算結果と比較して概ね一致しており，本研究の実験温度範囲内においては *Chapman-Enskog* の理論に基づく $TiCl$ の拡散係数を適用すれば良いことがわかった．Table 3.4 に拡散係数を求める際に使用した *Lennard-Jones* ポテンシャルパラメータを示した．

Table 3.4 Lennard-Jones Potential parameters

| | σ [Å] | ε/k [K] |
|----------|--------------|---------------------|
| N_2 | 3.798 | 71.4 |
| H_2 | 2.827 | 59.7 |
| $TiCl_4$ | 6.030 | 507 |
| $TiCl_3$ | 5.130 | 852 |
| $TiCl_2$ | 4.220 | 1197 |
| $TiCl$ | 3.317 | 1542 |

なお、数値計算を行う場合、石英管内壁面の温度の代わりに、Eq. (3.2) で表される混合平均温度を用いて、拡散係数を求めた。

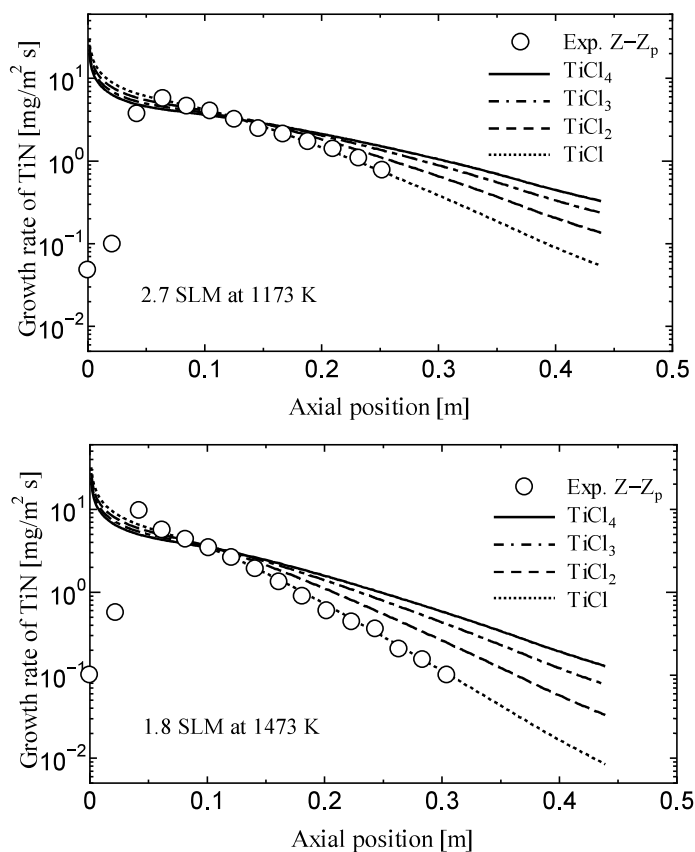


Fig. 3.3 Comparison of experimental growth rate distributions with calculated ones using diffusion coefficients for some dilute precursors of TiN film in nitrogen and hydrogen under diffusion-controlling

3.3.2 表面反応速度定数の最適化

実験結果より得られた表面反応速度定数 k_s は成膜ピーク前までの成膜速度分布を用いて予測した。しかし、実際は全領域に対して表面反応速度定数を求める必要がある。解析モデル 1 を用いて数値シミュレーションを行った結果は成膜速度分布の傾向は再

現することができたが定量的に一致している結果は得られなかった。そこで、 k_s が全ての条件において実験値に対して最適値となるように非線形最小二乗法である Levenberg-Marquardt 法 (以下 LM 法) を用いて最適化を行った。Figure 3.4 に LM 法を介した数値解析全体の計算アルゴリズムを示した。LM 法の詳細を以下に示す。

Equation (3.26) の成膜速度および実験値 G_{exp} を用いて評価関数を以下で定義する。

$$F_l(x_\alpha, u) \equiv G_{\text{Cal}} - G_{\text{exp}} \quad (3.29)$$

ここで、 F_l のインデックス l は実験条件の数に等しい。また、未知数 x_α は頻度因子 k_{s0} および活性化エネルギー ΔE_s に相当する。これらを踏まえると実験値からの誤差の分散の推定値は残差の二乗和として

$$J = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^N \sum_{l=1}^r F_l(x_\alpha, u)^2 \quad (3.30)$$

で表される。

Equation (3.30) の J を最小化するために J のヤコビアン $\nabla_u J$ およびヘッセン行列 H を計算する。

$$\nabla_u J = \sum_{\alpha=1}^N \sum_{l=1}^r F_l(x_\alpha, u) \nabla_u F_l(x_\alpha, u) \quad (3.31)$$

$$H_u = \sum_{\alpha=1}^N \sum_{l=1}^r (\nabla_u F_l(x_\alpha, u)) (\nabla_u F_l(x_\alpha, u))^T \quad (3.32)$$

最後に次式で表される連立 1 次方程式を解いて推定誤差 du を更新する。

$$(H_u + cD[H_u])\mathbf{du} = -\nabla_u J \quad (3.33)$$

ここで $D[H_u]$ は H_u の対角成分である．また， c は緩和係数であり， \mathbf{du} の増減によって調整を行った． \mathbf{du} のノルムが ε より小さくなったら収束とみなし，頻度因子 k_{s0} および活性化エネルギー ΔE_s を定めた．Figure 3.4 に示すように簡易熱物質移動解析と LM 法を繰り返し計算することにより表面反応速度定数の最適値を求めた．

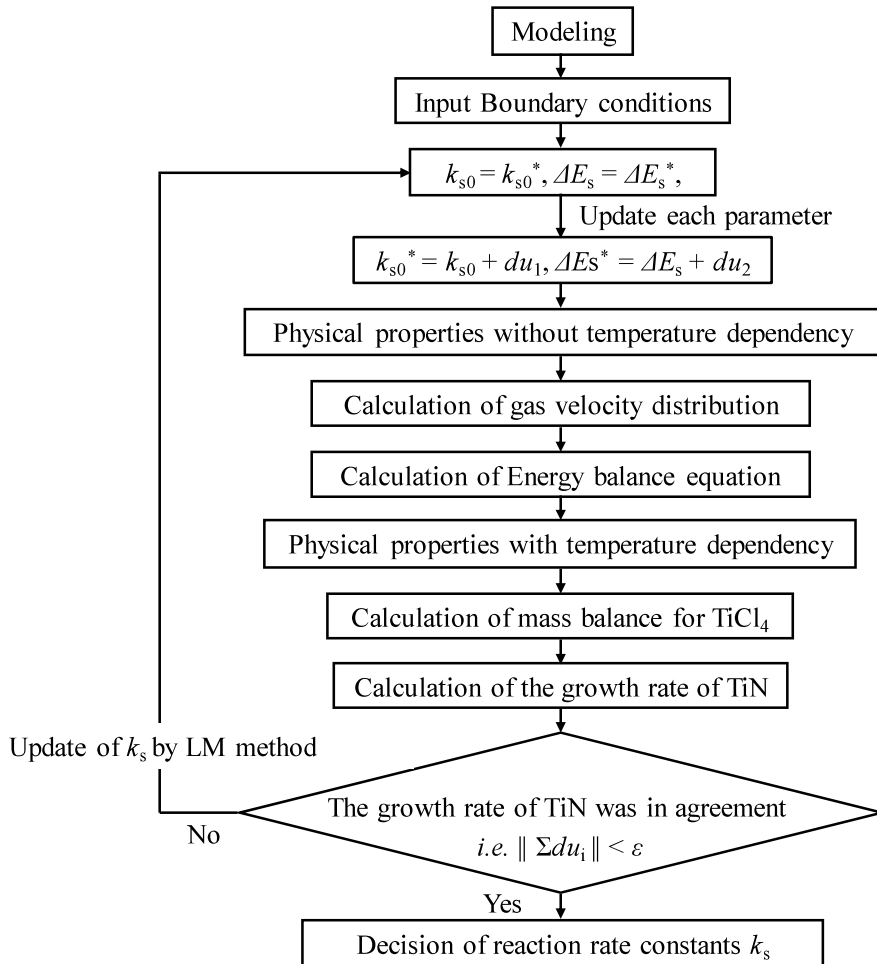


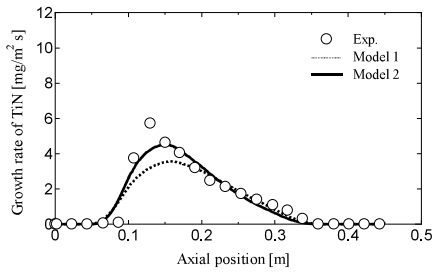
Fig.3.4 The flow chart for performing numerical computation

3.4 数値解析結果と実験結果の比較

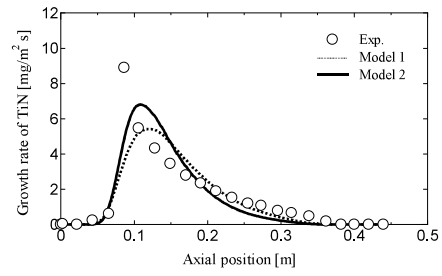
Figure 3.5 に各種条件における反応管軸方向に対する成膜速度分布を示した。プロットは実験結果であり，ラインは，それぞれ数値計算結果を示す。実験から得られたアレニウスプロットより導出した頻度因子および活性化エネルギーを用いた解析方法 1 の場合，領域 a) における成膜速度分布の傾向は捉えているものの，領域 b) では一致していないことがわかる。一方，頻度因子および活性化エネルギーの値に対して全温度域において最適化を行い拡張された表面反応速度定数を用いた解析方法 2 では，概ね実験値を再現できることが分かった。特に成膜速度のピーク位置の再現に関してはモデル 1 と比較すると良好な結果を得られた。また，最適化を行った時の頻度因子および活性化エネルギーを Table 3.5 中に示した。これより，最適化から得られた表面反応速度定数の活性化エネルギーは実験値と比較すると約 20% の差があるが，Figure 3.6 におけるアレニウスプロットの範囲内に収まっており，最適化後の成膜速度分布は解析方法 1 と比較してより良い結果を得られていることから妥当な値であると考えられる。

Table 3.5 Kinetic parameters of rate constant for surface reaction

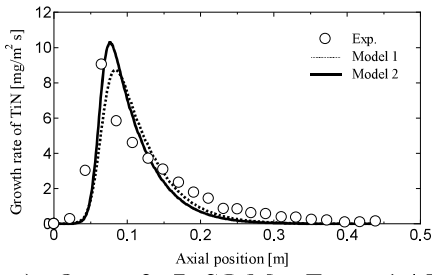
| Model | k_{s0} [m/s] | ΔE_s [kJ/mol] |
|---------|--------------------|-----------------------|
| Model 1 | 2.00×10^6 | 163.2 |
| Model 2 | 2.00×10^8 | 201.9 |



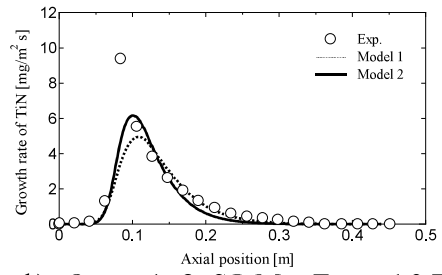
a) $Q_T = 2.7$ SLM, $T_S = 1173$ K



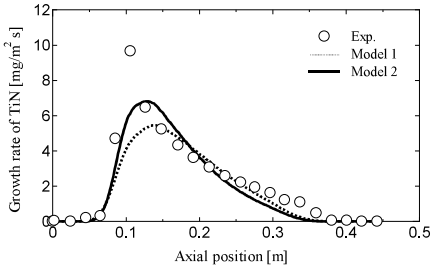
b) $Q_T = 2.7$ SLM, $T_S = 1273$ K



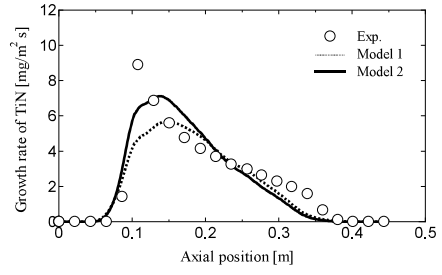
c) $Q_T = 2.7$ SLM, $T_S = 1473$ K



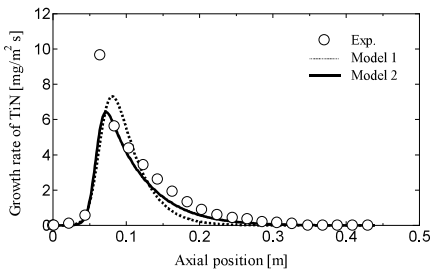
d) $Q_T = 1.8$ SLM, $T_S = 1273$ K



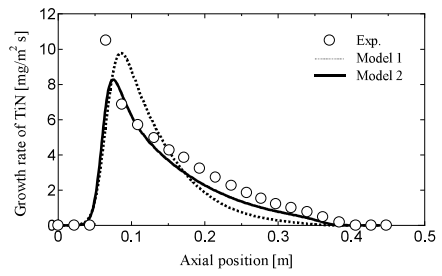
e) $Q_T = 3.6$ SLM, $T_S = 1273$ K



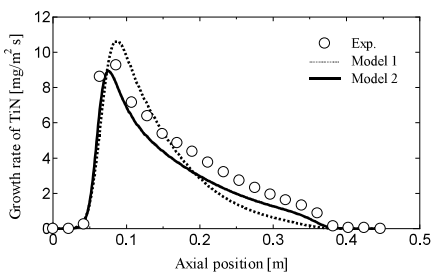
f) $Q_T = 4.5$ SLM, $T_S = 1273$ K



g) $Q_T = 1.8$ SLM, $T_S = 1473$ K



h) $Q_T = 3.6$ SLM, $T_S = 1473$ K



i) $Q_T = 4.5$ SLM, $T_S = 1473$ K

Fig.3.5 Comparison of calculated growth rate distributions of TiN film along the axial direction with experimental ones.

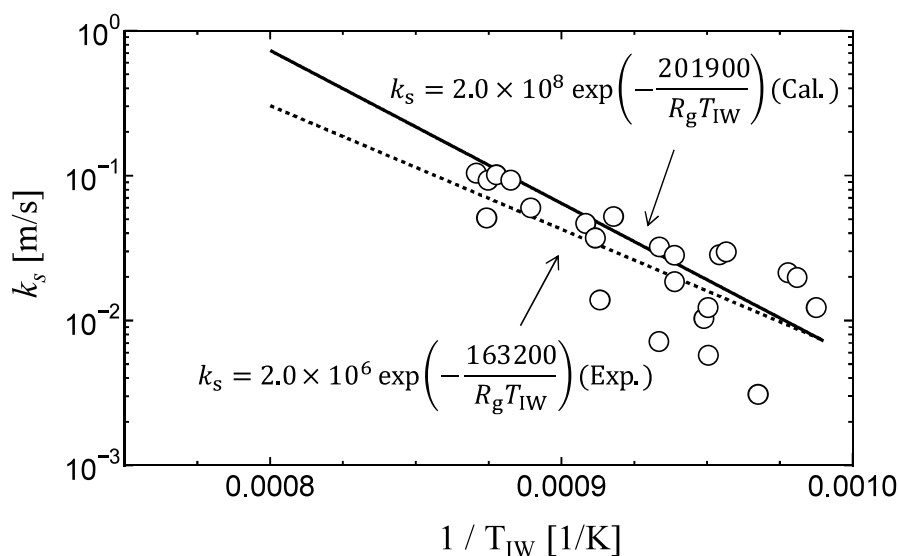


Fig.3.6 Arrhenius plots for rate constants of surface reaction during thermal CVD of TiN film.

3.5 まとめ

本章では実験結果と簡易熱物質移動解析による結果を比較することにより，2章で予測した表面反応速度定数の妥当性を検証した．また，表面反応速度定数を成膜速度分布の全領域で予測した結果を得るためにLM法を用いた最適化を行った．その結果，頻度因子および活性化エネルギーの値に対して最適化を行った解析方法2では，拡散律速領域における成膜速度分布に若干の差異がみられるが概ね実験値を再現できる結果が得られた．よって，本研究で適用した微分反応器による反応速度解析および簡略化した熱物質移動解析はTiNの成膜速度分布を予測する上で十分に有効であると言える．

第 4 章 詳細数値解析による熱・物質移動解析

4.1 はじめに

3 章では水平型熱 CVD 炉内において原料の TiCl_4 が化学反応を経て TiN の固体膜を形成する過程について、最適な表面反応速度定数を算出するために、円管内のポアズイユ流れを仮定した 2 次元簡易モデルによる熱物質移動解析を行った。成膜速度分布について、概ね実験結果を再現できたものの、拡散律速とみなせる領域で、誤差を伴うことが分かった。

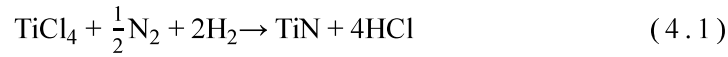
本章では、流れ場は連続の式および Navier-Stokes の式から決定し、エネルギー保存式、拡散方程式についてもすべての方向の対流項、拡散項を考慮して円管内の 3 次元定常解析を行った。物性値は局所温度の影響を考慮した。流れ方向の温度分布、濃度分布について 2 次元簡易モデルとの比較を行った。また、成膜速度分布について、実験結果との比較を行った。

4.2 解析モデルおよび計算に用いた仮定

水平管型熱 CVD 装置内の熱・物質移動を明らかにする目的で、3 次元数値解析を行った。基礎式の導出に当たり、以下の仮定を置く。

- 1) 速度場、温度場、濃度場は 3 次元定常である。
- 2) ガスは一様流速で装置内に流入する。
- 3) 固体壁面の温度分布は、実測値を用いる。
- 4) 流体に外力は働かないものとする。
- 5) 流路出口では、運動量、熱流束、拡散流束の流れ方向の各勾配値は 0 である。
- 6) 理想気体の法則が成立する。
- 7) 気体は、 N_2 、 H_2 、 HCl および TiCl_4 の混合気体である。

- 8) すべての物性値の温度依存性を考慮する。
 9) すべての拡散方程式において，同一の拡散係数を用いる。
 10) 化学反応は表面のみで生じ，



の総括反応にしたがい，各成分の生成速度を考慮する。

4.2.1 基礎方程式および境界条件

上記の仮定から，3次元の基礎方程式群および境界条件が得られる。

連続の式

$$\nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) = 0 \quad (4.2)$$

Navier-Stokes の式

$$[\nabla \cdot \rho \mathbf{v} \mathbf{v}] = -\nabla p - [\nabla \cdot \boldsymbol{\tau}] \quad (4.3)$$

エネルギー方程式

$$\nabla \cdot (\rho \mathbf{v} \sum_i Y_i h_i) = \nabla \cdot (\lambda \nabla T) \quad (4.4)$$

ここで， h_i は成分 i ($= \text{H}_2, \text{N}_2, \text{TiCl}_4, \text{HCl}$) のエンタルピーであり，次式であらわされる。

$$h_i = \int_{T_{\text{ref}}}^T C_{p,i} dT \quad (T_{\text{ref}} = 298.15 \text{ K}) \quad (4.5)$$

拡散方程式

$$\nabla \cdot (\rho \mathbf{v} Y_{\text{TiCl}_4}) = \nabla \cdot (\rho D \nabla Y_{\text{TiCl}_4}) \quad (4.6)$$

$$\nabla \cdot (\rho \mathbf{v} Y_{\text{H}_2}) = \nabla \cdot (\rho D \nabla Y_{\text{H}_2}) \quad (4.7)$$

$$\nabla \cdot (\rho \mathbf{v} Y_{\text{HCl}}) = \nabla \cdot (\rho D \nabla Y_{\text{HCl}}) \quad (4.8)$$

質量分率

$$Y_{\text{N}_2} + Y_{\text{H}_2} + Y_{\text{TiCl}_4} + Y_{\text{HCl}} = 1 \quad (4.9)$$

理想気体の法則

$$\rho = \frac{P_0}{R_g T} \sum_i \left(\frac{Y_i}{M_i} \right) \quad (4.10)$$

境界条件

$$z = 0: u = 0, v = 0, w = w_0, T = T_0, Y_i = Y_{i0} \quad (4.11)$$

$$z = L: \frac{\partial v}{\partial z} = 0, \frac{\partial T}{\partial z} = 0, \frac{\partial Y_i}{\partial z} = 0 \quad (4.12)$$

$$\begin{aligned} x, y = R: \frac{\partial v}{\partial n} = 0, T = T_{IW}, -D \frac{\partial Y_{\text{H}_2}}{\partial n} = 2k_s Y_{\text{TiCl}_4}, \\ -D \frac{\partial Y_{\text{HCl}}}{\partial n} = -4k_s Y_{\text{TiCl}_4}, -D \frac{\partial Y_{\text{TiCl}_4}}{\partial n} = k_s Y_{\text{TiCl}_4} \end{aligned} \quad (4.13)$$

ここで, n : 壁面に垂直な方向を示す.

4.2.2 計算領域および計算手法

計算領域は Figure 4.1 に示す 3次元円筒領域であり，長さ 440 mm，直径 17 mm とした．また，解析に使用したメッシュについてもあわせて示した．計算に使用したメッシュは約 86 万個の多面体(ポリヘドラル)で分割を行った．

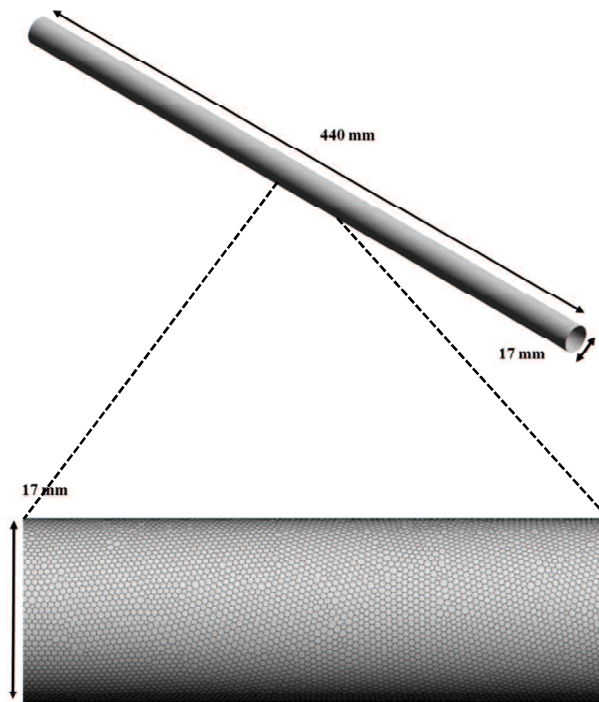


Fig. 4.1 Calculation area and Polyhedral mesh

支配方程式群 (Eq. (4.2)～Eq. (4.9)) および境界条件群 (Eq. (4.10)～Eq. (4.12)) について，ANSYS Fluent ver.14.5.7 を用いて解析を行い，計算領域内の速度分布，温度分布，濃度分布を求めた．

さらに，TiN 膜の成膜速度は次の式で評価を行った．

$$G_{\text{Cal}} = \rho D \frac{M_{\text{TiN}}}{M_{\text{TiCl}_4}} \frac{\partial Y_{\text{TiCl}_4}}{\partial n} \text{ at wall} \quad (4.14)$$

4.3 数値解析結果および考察

Figure 4.2 に総ガス流量 2.7 SLM 時における温度分布のコンターを示した。コンターは反応管 A-B 断面を観察した図である。コンター内のカラーは青から赤になるほど温度が高いことを意味している。Fig. 4.2 a) の $T_s = 1173$ K の場合は、等温で流入したガスは、50mm を超えた地点から温まり始める。この付近では、中心ほど冷たくなる半径方向に温度分布が存在することが分かる。下流に行くに従い、炉壁面と中心との温度差は小さくなることがわかる。さらに下流では、再び半径方向の温度分布が生じ、出口へ向かうことが分かる。この傾向は、設定温度を高くしても同じであった。

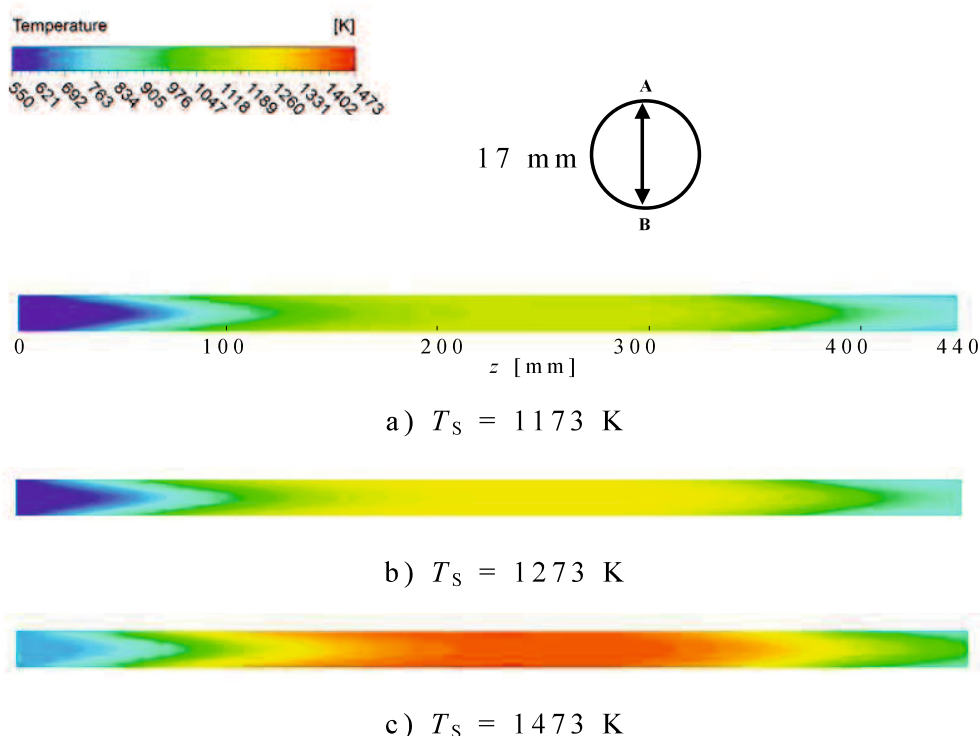


Fig. 4.2 Calculated temperature distribution along the axial position in the tubular reactor at the cross section of AB during thermal chemical vapor deposition at $Q_T = 2.7$ SLM.

Figure 4.3 に電気炉の設定温度を 1273 K とし，総ガス流量を 1.8, 3.6 および 4.5 SLM まで変化させた場合の温度分布のコンターを示した．Figure 4.3 a) をみると炉内軸方向中心部位置での半径方向温度はほぼ壁面温度に等しいことがわかる．しかしながら，流量が増加するにつれ，内壁面温度と炉内中央部でのガス温度の差が開いていることが確認できる．1.8 SLM では炉内中心部で設定温度に近い温度分布が得られているが，3.6 SLM および 4.5 SLM のコンターを見ると，中心部で黄色の値が占めており最大で 200 K 程度低い温度になった．

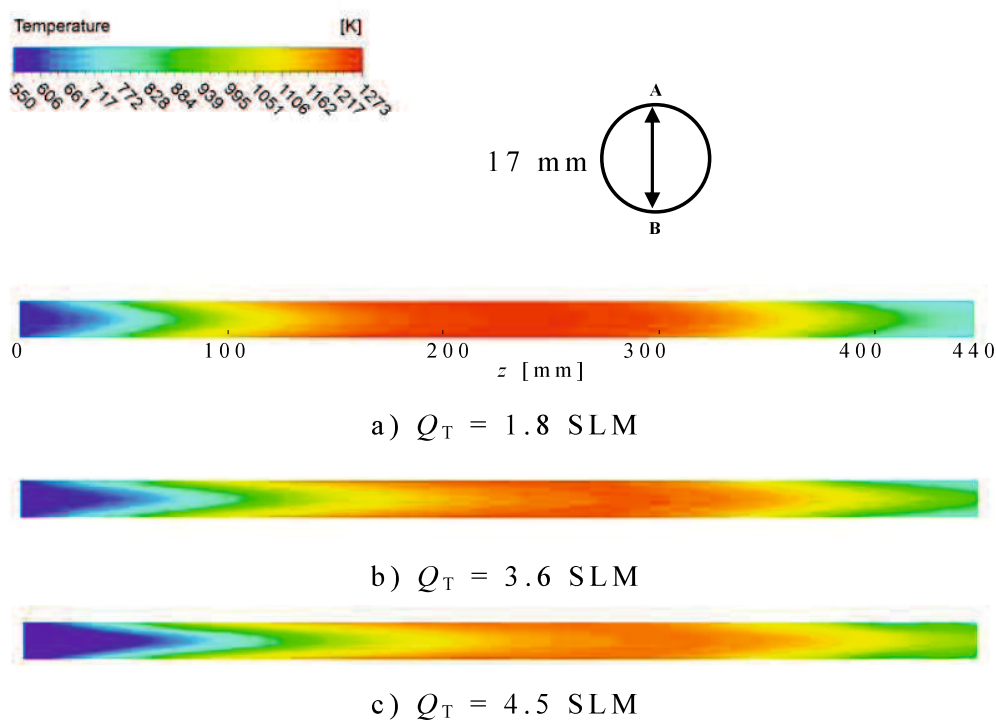


Fig. 4.3 Calculated temperature distribution along the axial position in the tubular reactor at the cross section of AB during thermal chemical vapor deposition at $T_S = 1273$ K.

Figure 4.4 に電気炉の設定温度を 1473 K とし，総ガス流量を 1.8, 3.6 および 4.5 SLM まで変化させた場合の温度分布のコンターを示した． Figure 4.3 と同様に入口ガス流量が増加するにつれ，炉内壁面温度と炉内中心部でのガス温度の差が開いており，1.8 SLM のみ設定温度に近い 1473 K 程度の温度が得られている．3.6 SLM および 4.5 SLM に関しては炉内中心部における壁面温度との温度差は最大で 170 K 低い温度になった．

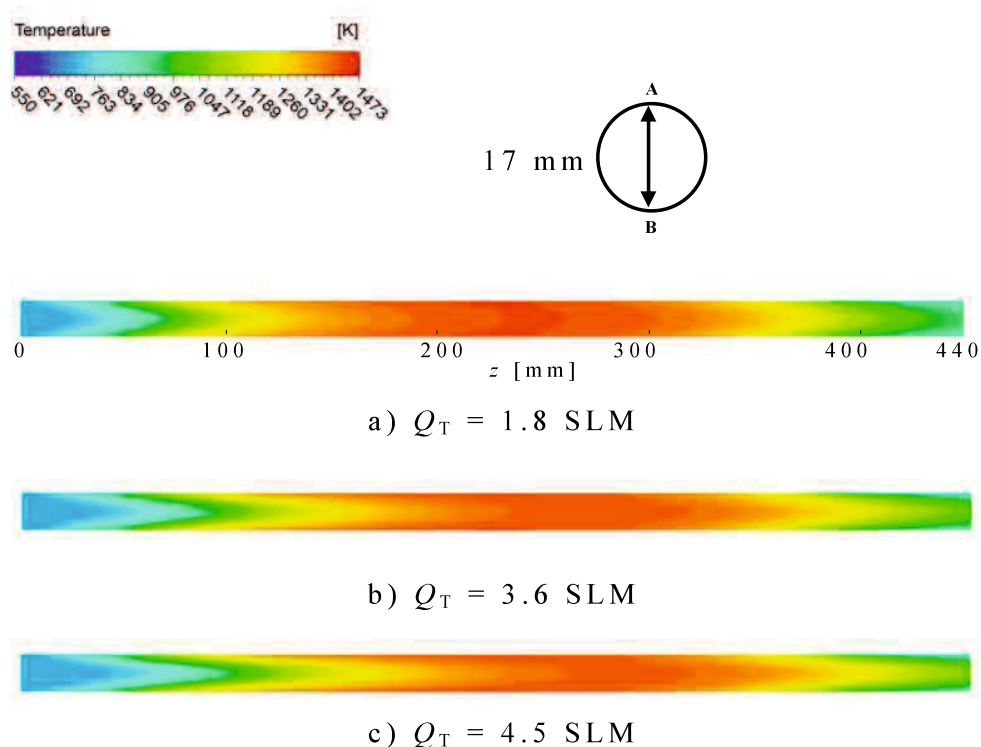


Fig. 4.4 Calculated temperature distribution along axial position in the tubular reactor at the cross section of AB during thermal chemical vapor deposition at 1473 K.

Figure 4.5 に総ガス流量を 2.7 SLM とした場合の TiCl_4 および HCl のモル分率のコンターを示した。コンターは反応管 A-B 断面を観察した図である。コンター内のカラーは青から赤になるほど濃度が高いことを意味している。Fig. 4.5a の $T_s = 1173 \text{ K}$ の場合を見ると、 $z < 100 \text{ mm}$ までは、表面反応はほとんど生じず、 TiCl_4 は入口のモル分率のままであり、 HCl のモル分率は 0 のままである。一方、 $z > 100 \text{ mm}$ ($=z_{\text{max}}$) では、壁面の温度上昇と共に表面反応が活発化し、急激に TiCl_4 のモル分率が低下していることがわかる。同時に、生成される HCl のモル分率が増加することが分かる。設定温度の増加とともに、表面反応は促進され、 z_{max} の位置は上流側にシフトしていくことが分かった。

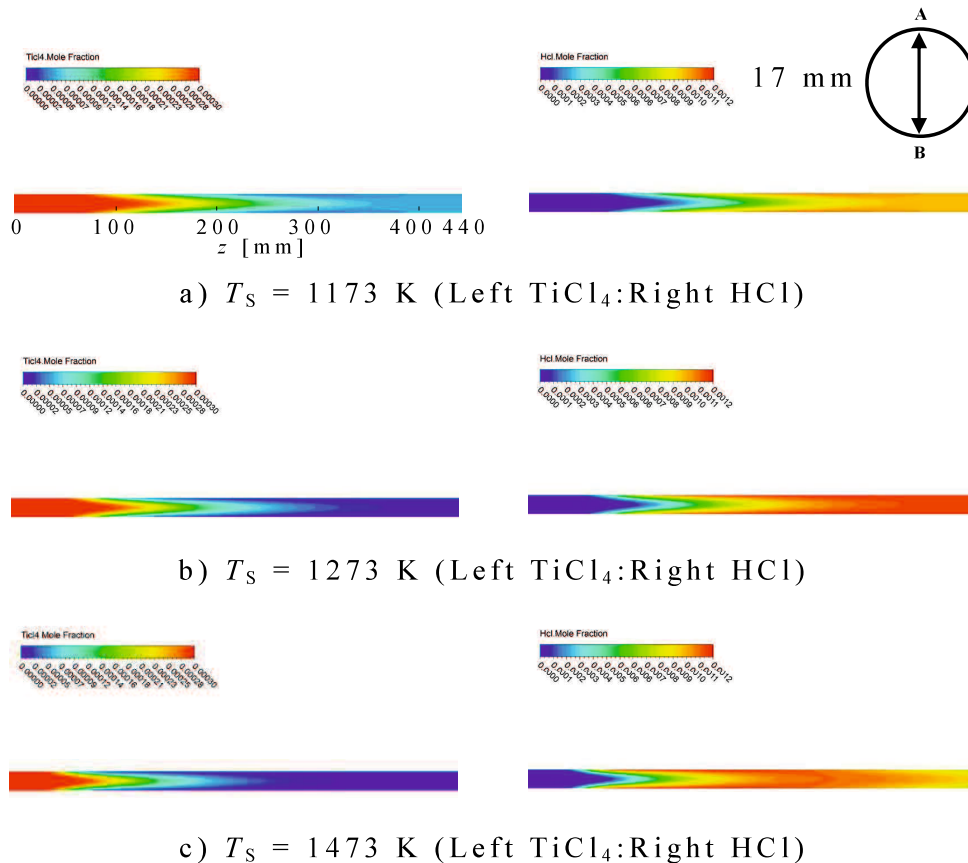


Fig. 4.5 Calculated mole fraction distributions of TiCl_4 and HCl along axial position in the tubular reactor at the cross section of AB during thermal chemical vapor deposition at $Q_T = 2.7 \text{ SLM}$.

Figure 4.6 に電気炉の設定温度を 1273 K とし，総ガス流量を 1.8, 3.6 および 4.5 SLM まで変化させた場合の TiCl_4 および HCl のモル分率のコンターを示した．表面反応が開始される z_{max} の位置は，ガス流量によって大きな変化は見られなかった．一方で，流路中心付近では，流量が増加するにつれ高いモル分率の TiCl_4 がより下流まで流されている様子が分かる．同時に，流量が高くなるほど，反応炉後方での HCl の生成が抑制されることが分かる．これは，流量が高くなるほど，表面反応にともなう TiCl_4 の消費よりも流れ方向の対流による物質移動速度が大きくなるためである．

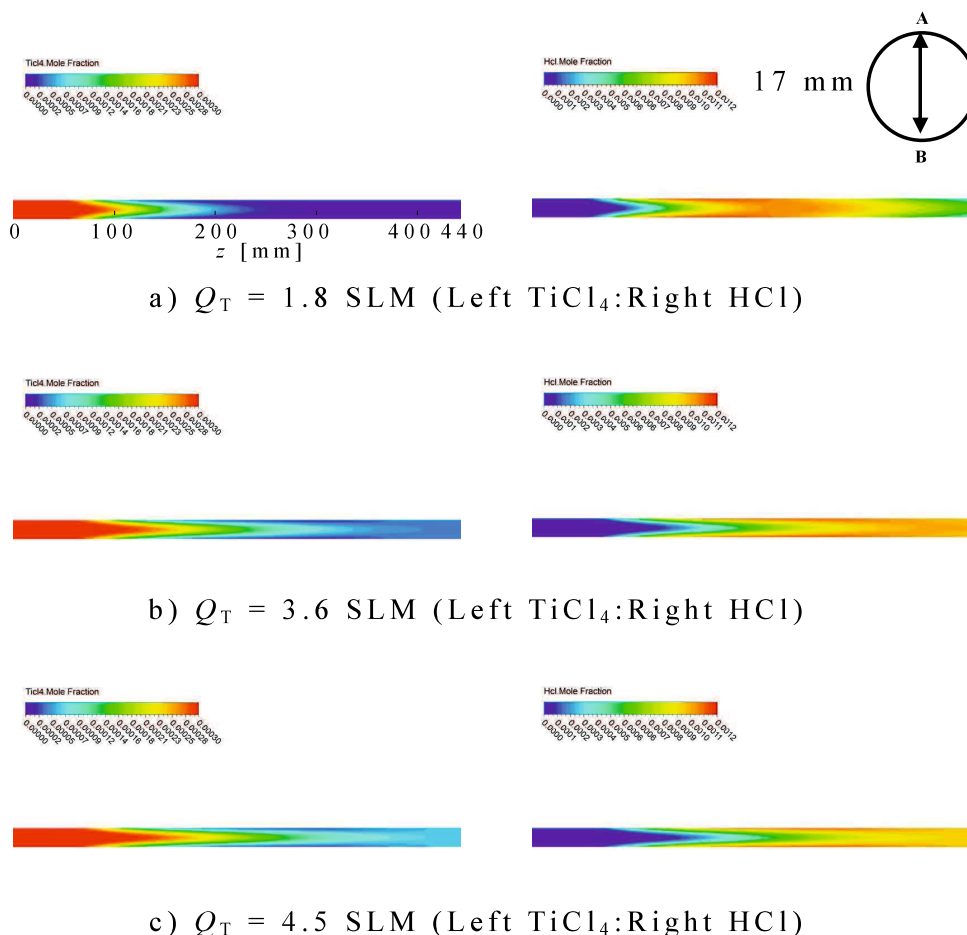


Fig. 4.6 Calculated mole fraction distributions of TiCl_4 and HCl along axial position in the tubular reactor at the cross section of AB during thermal chemical vapor deposition at 1273 K.

Figure 4.7 に電気炉の設定温度を 1473 K とし，総ガス流量を 1.8, 3.6 および 4.5 SLM まで変化させた場合の TiCl_4 および HCl のモル分率のコンターを示した．Figure 4.6 と比べると，設定温度の上昇により，表面反応速度が増加し，そのことによって，表面反応が開始される z_{\max} の位置は上流側にシフトするものの，モル分率分布のガス流量依存性については，大きな変化は見られなかった．

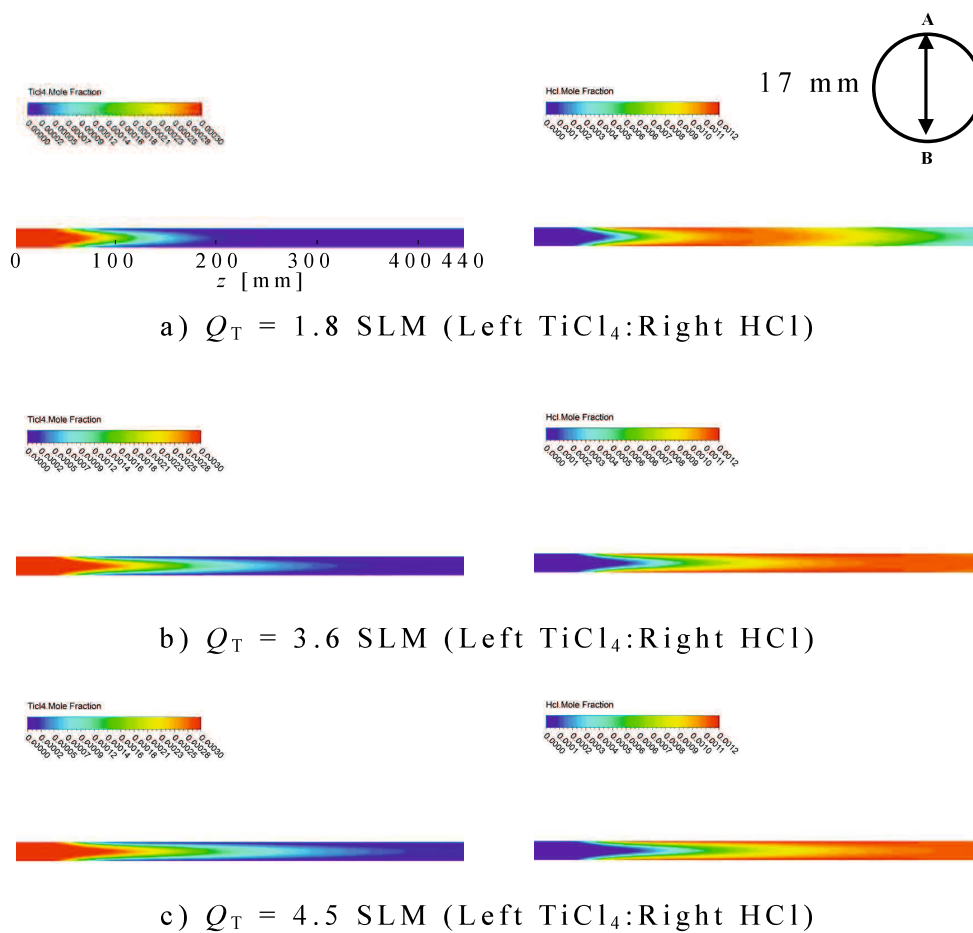


Fig. 4.7 Calculated mole fraction distributions of TiCl_4 and HCl along axial position in the tubular reactor at the cross section of AB during thermal chemical vapor deposition at 1473 K.

Figure 4.8 に総ガス流量 2.7 SLM とした場合での TiN の軸方向成膜速度分布のコンターを示した。コンターは反応管表面の半円部 (A-B, 赤線で示した部分) を矢印の方向から観察した図である。コンター内のカラーは青から赤へシフトするほど成膜速度が大きいことを意味している。壁面温度の条件毎に a) 1173 K, b) 1273 K および c) 1473 K とした。また, Figure 4.9 は TiN の軸方向成膜速度分布を設定温度毎に比較したグラフである。縦軸に成膜速をとり, 横軸は軸での位置を示している。1173 K における成膜速度分布はピーク近傍が滑らかに広がっていることがわかる。Figures 4.8, 4.9 をみると壁面温度が上がるにつれピーク位置が手前にシフトし, 成膜速度のピークが高くなっていることが読みとれる。また各温度でのピーク前後の値を観察すると, 高温になるほどピ

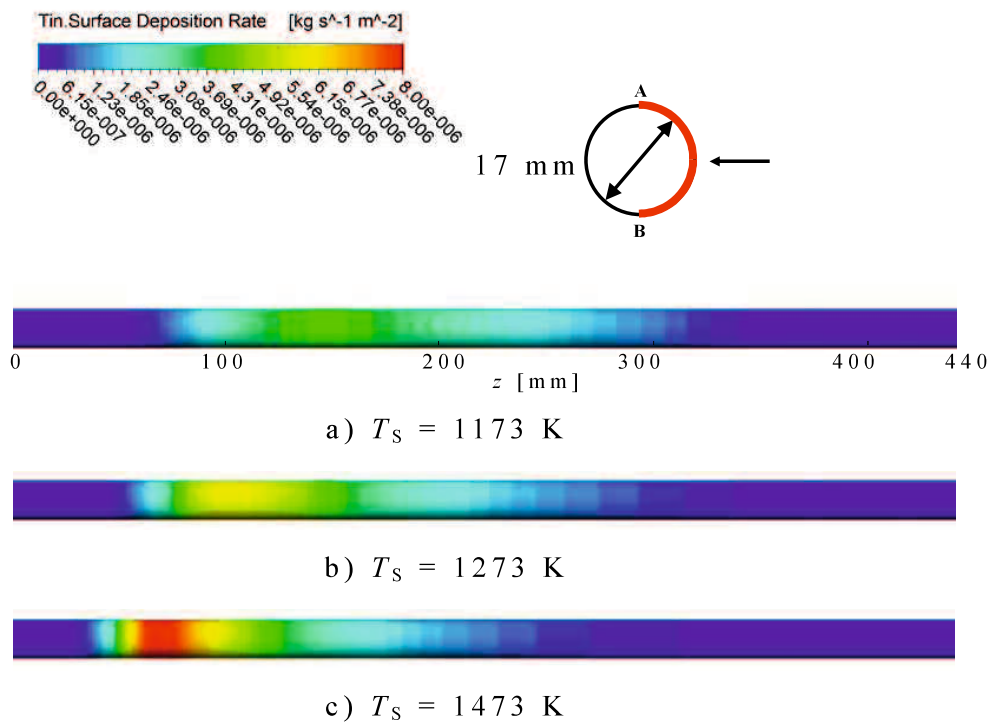


Fig. 4.8 Calculated TiN Growth rate distribution along axial position in the tubular reactor on the wall of the section of AB during thermal chemical vapor deposition at $Q_T = 2.7$ SLM

ーク前後の形状がシャープになっていることもわかった。これは設定温度が上がるほど壁面高温部が入口側へシフトしているためである。

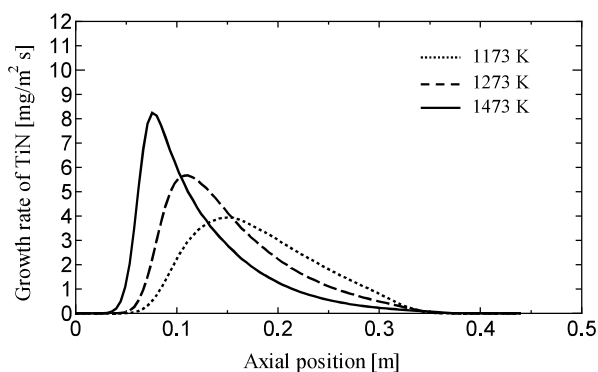


Fig. 4.9 Comparison of calculated growth rate distributions of TiN film along the axial direction at 1173~1473 K

Figure 4.10 に電気炉の設定温度を 1273 K とし、総ガス流量を 1.8, 3.6 および 4.5 SLM まで変化させた場合の成膜速度分布のコンターを示した。ここで、a) 1.8 SLM, b) 3.6 SLM および c) 4.5 SLM とした。Figure 4.11 は TiN の軸方向成膜速度分布を流量毎に示したグラフである。流量が増加するにつれ、成膜開始位置が下流へシフトしていることがわかる。また、ピーク近傍での成膜速度分布は緩やかに広がっていることがわかった。特に Figures 4.10 a) と b) を比較した場合、ピーク前後の成膜状況が大きく異なり全体的に下流へ大きくシフトしている。逆に Figures 4.10 b) と c) を比較した場合、それほど差が見られなかった。これらは総じて流量増加によって管内流速が上昇したためと考えられる。

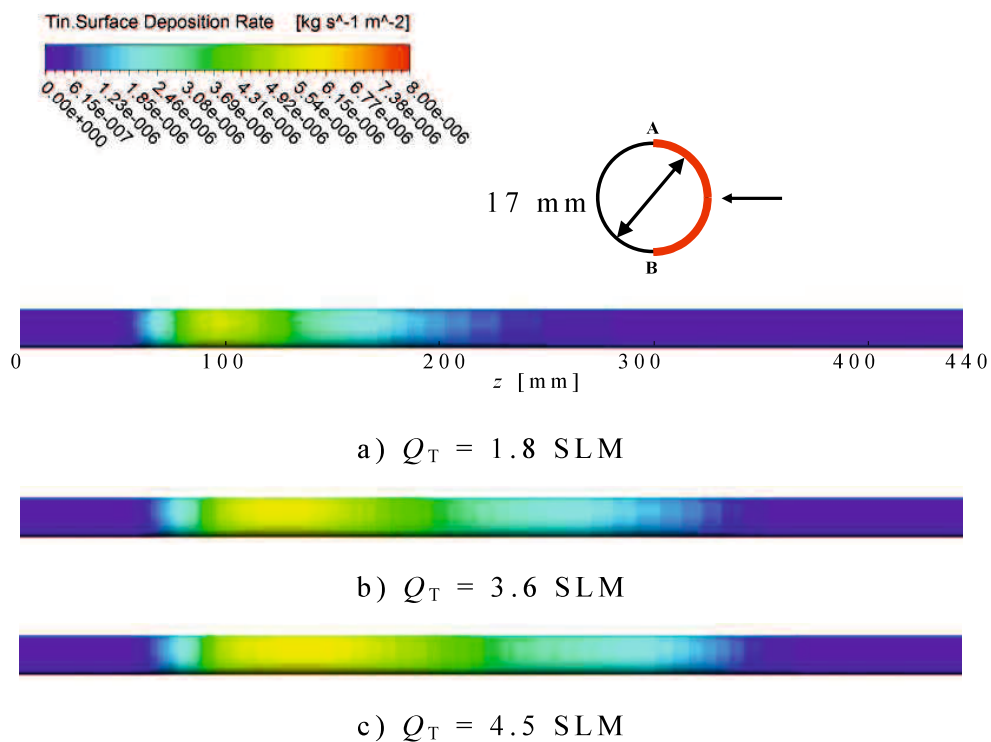


Fig. 4.10 Calculated TiN Growth rate distribution along axial position in the tubular reactor on the wall of the section of AB during thermal chemical vapor deposition at 1273 K.

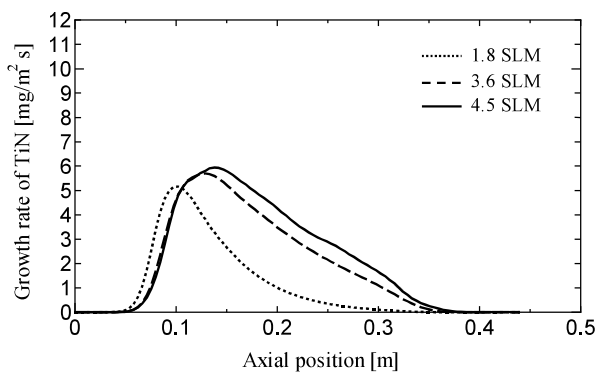


Fig. 4.11 Comparison of calculated growth rate distributions of TiN film along the axial direction at 1273 K

Figure 4.12 に電気炉の設定温度を 1473 K とし，総ガス流量を 1.8, 3.6 および 4.5 SLM まで変化させた場合の成膜速度分布のコンターを示した．ここで，a) 1.8 SLM, b) 3.6 SLM および c) 4.5 SLM とした．Figure 4.13 は TiN の軸方向成膜速度分布を流量毎に示したグラフである．1473 K では流量が増加した場合に下流へシフトする傾向が抑制されている．これは，温度がより高温のため反応炉内の温度分布が流量の影響をそれほど受けていないことが考えられる．しかしながら，1.8 SLM ではピーク高さが低くでていることからみても高温部へ原料の TiCl_4 が到達するまでの滞留時間が効いていると予測される．これらの結果より，安定した成膜を行うためには原料の適切な供給および炉内温度を一定に保つことが最重要であることがわかった．

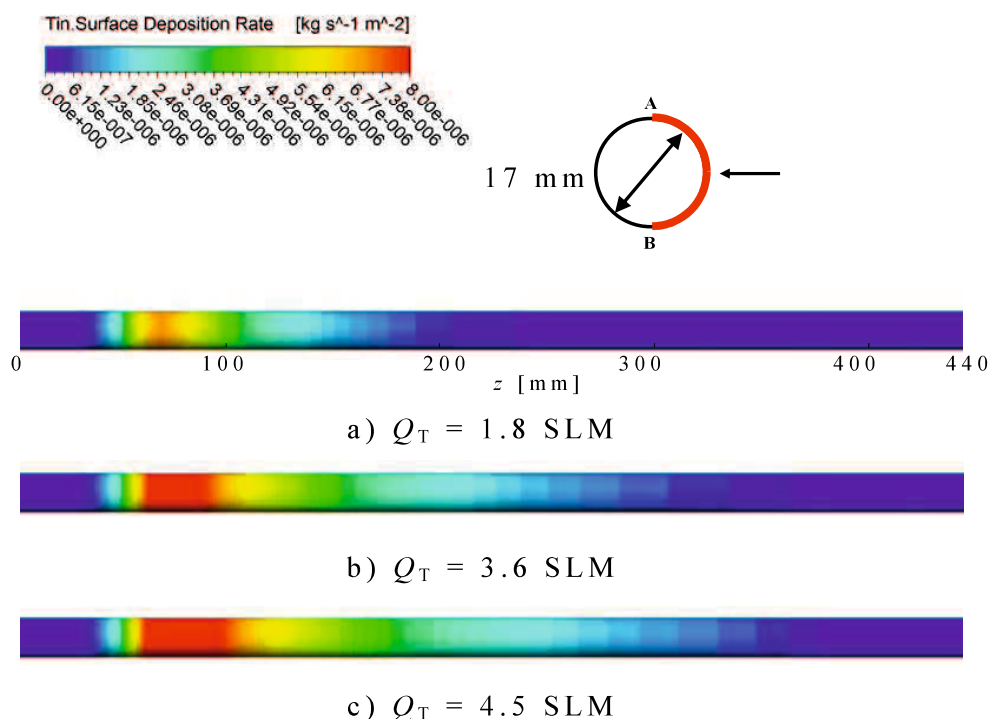


Fig. 4.12 Calculated TiN Growth rate distribution along axial position in the tubular reactor on the wall of the section of AB during thermal chemical vapor deposition at 1473 K.

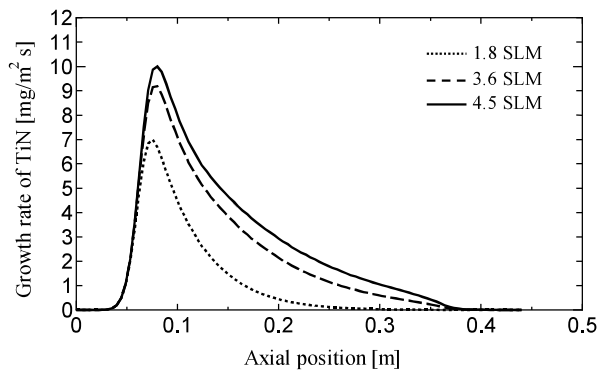


Fig. 4.13 Calculated growth rate distributions of TiN film along the axial direction in the tubular reactor on the wall during thermal chemical vapor deposition at 1473 K

Figure 4.14 に各操作条件における管内温度分布をまとめた。赤線は **Fluent** により得られた管軸中心および内壁面における温度分布であり，青線は 2 次元簡易解析により得られた管軸中心および内壁面における温度分布を示す。これより，いずれの条件においても，**Fluent** と簡易解析を比較した場合，大きな差は出なかった。

また，Figure 4.15 に各操作条件における TiCl_4 の管内でのモル分率を示した。赤線は **Fluent** により得られた管軸中心および内壁面におけるモル分率であり，青線は 2 次元簡易解析で得られたモル分率を示した。管中心部でのモル分率は詳細解析の方が下流へ流される結果となった。これは，簡易解析では考慮していなかった軸方向の拡散を考慮した影響であると言える。さらに内壁面近傍におけるモル分率は詳細解析の方が低くなっていることがわかる。これは温度と同様に半径方向への対流および軸方向への拡散を考慮したことにより壁面への原料到達が促進されたことを意味している。

Figure 4.16 に各操作条件における成膜速度分布をまとめた。実験結果，最適化を適用した簡易解析における数値計算結果および **Fluent** を用いて計算した結果をあわせて示した。

各条件に共通して表面反応律速領域での成膜速度のピーク位置までの立ち上がり，ピーク高さおよび拡散律速領域での減衰全において **Fluent** の計算結果が最もよく実験で得られた成膜速度分布を再現している結果となった．拡散律速領域において2次元簡易解析では成膜速度分布に実験結果と差異がみられたが **Fluent** による詳細解析では温度および流量によらず最良の結果が全条件について得られた．これは2次元簡易解析において無視していた半径方向への対流および管軸方向への拡散を考慮した3次元解析によって得られた精度のよい結果であると言える．

また，簡易解析結果も実験結果をある程度は再現していることから，熱流動を伴う反応解析を行う場合は，まず簡易モデルによって実験値の再現性を検討し，その後で厳密解析を行うことが有効であることが示された．今後は，今回は取り入れていない，気相反応の影響を考慮すればより精度のよい成膜速度分布の予測が可能であると思われる．

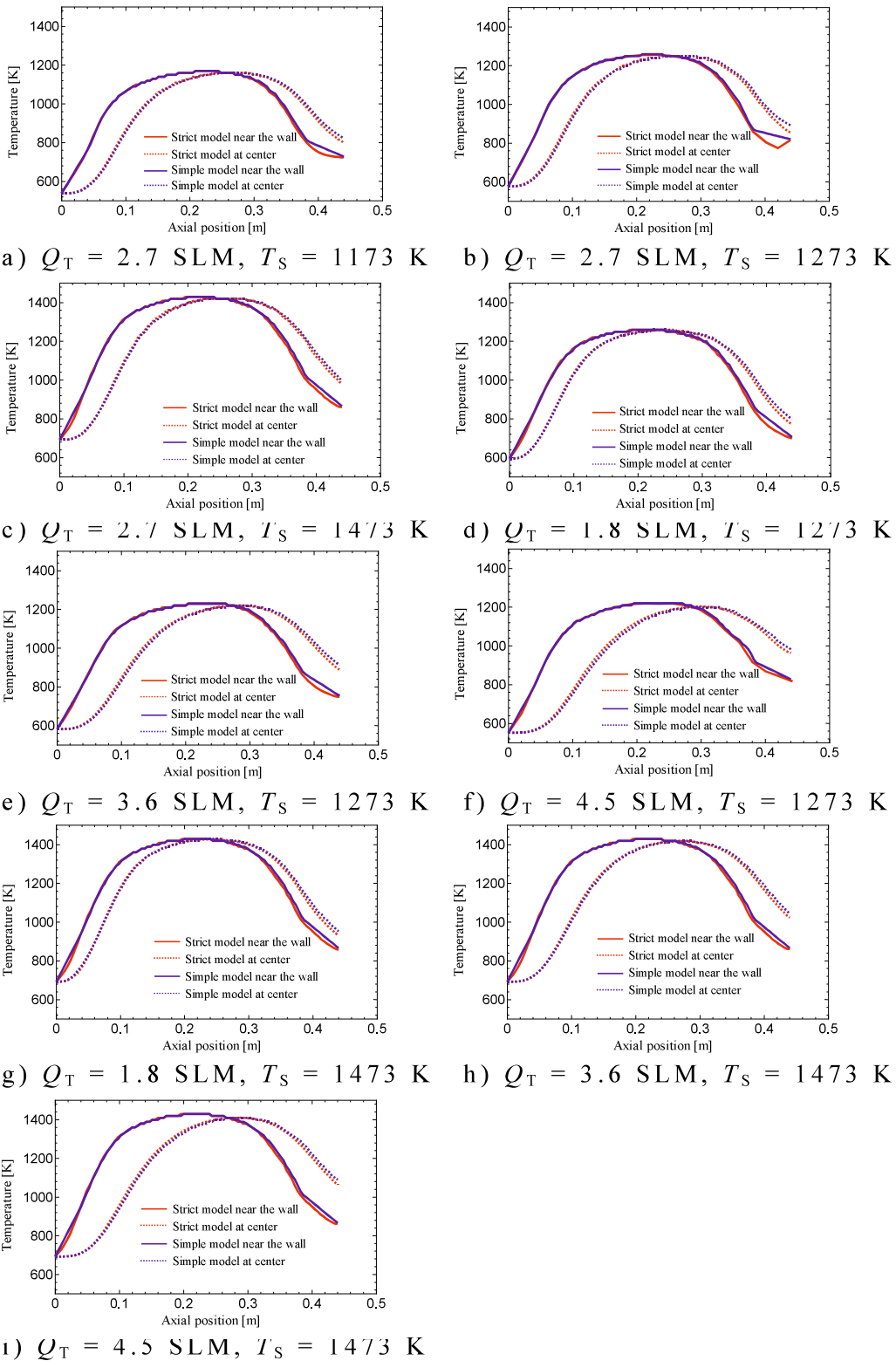


Fig.4.14 Comparison of temperature (Strict model) along the axial direction with ones of 2 dimensional simple simulation.

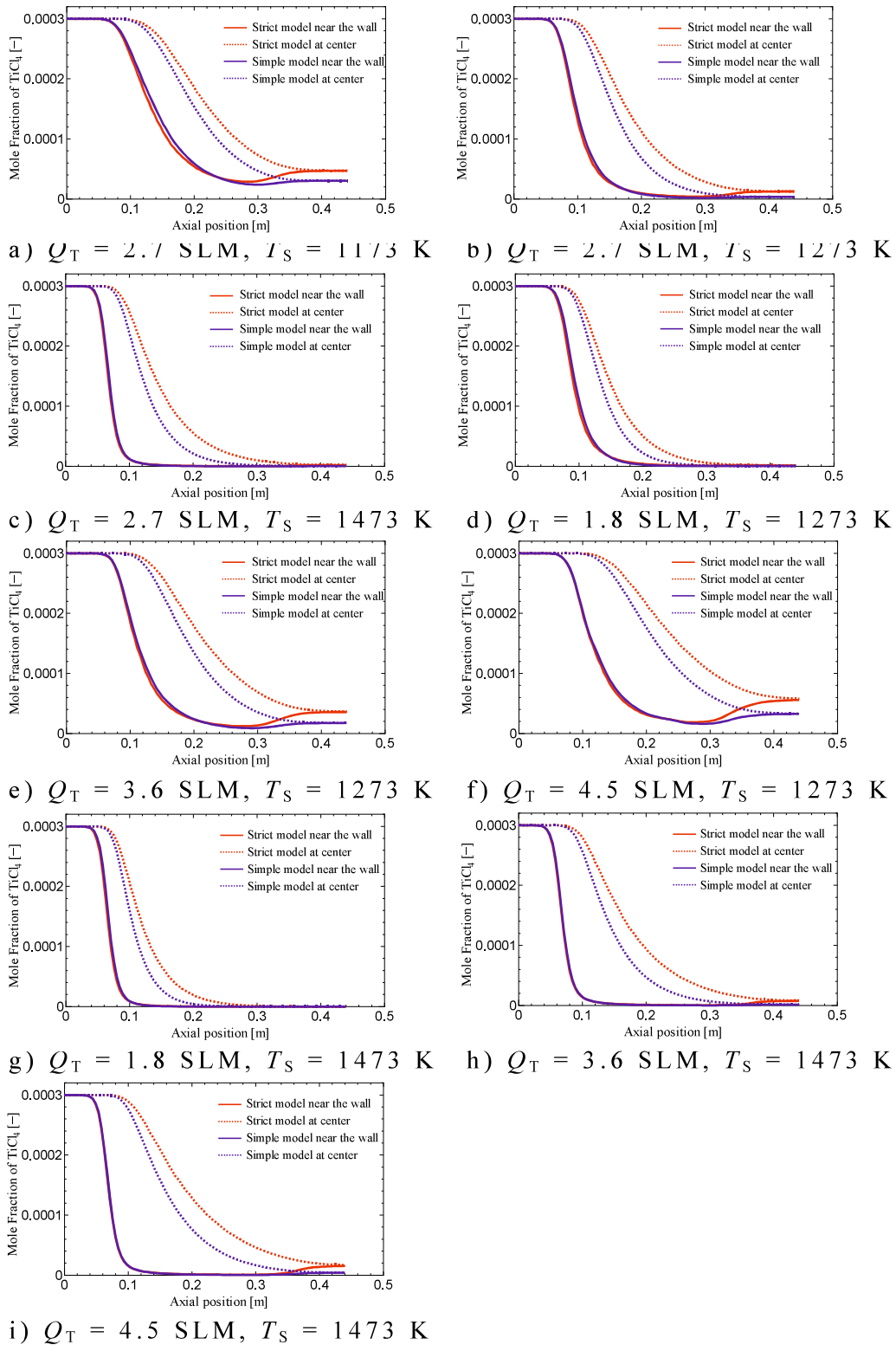


Fig.4.15 Comparison of mole fraction of TiCl_4 (Strict model) along the axial direction with ones of 2 dimensional simple simulation.

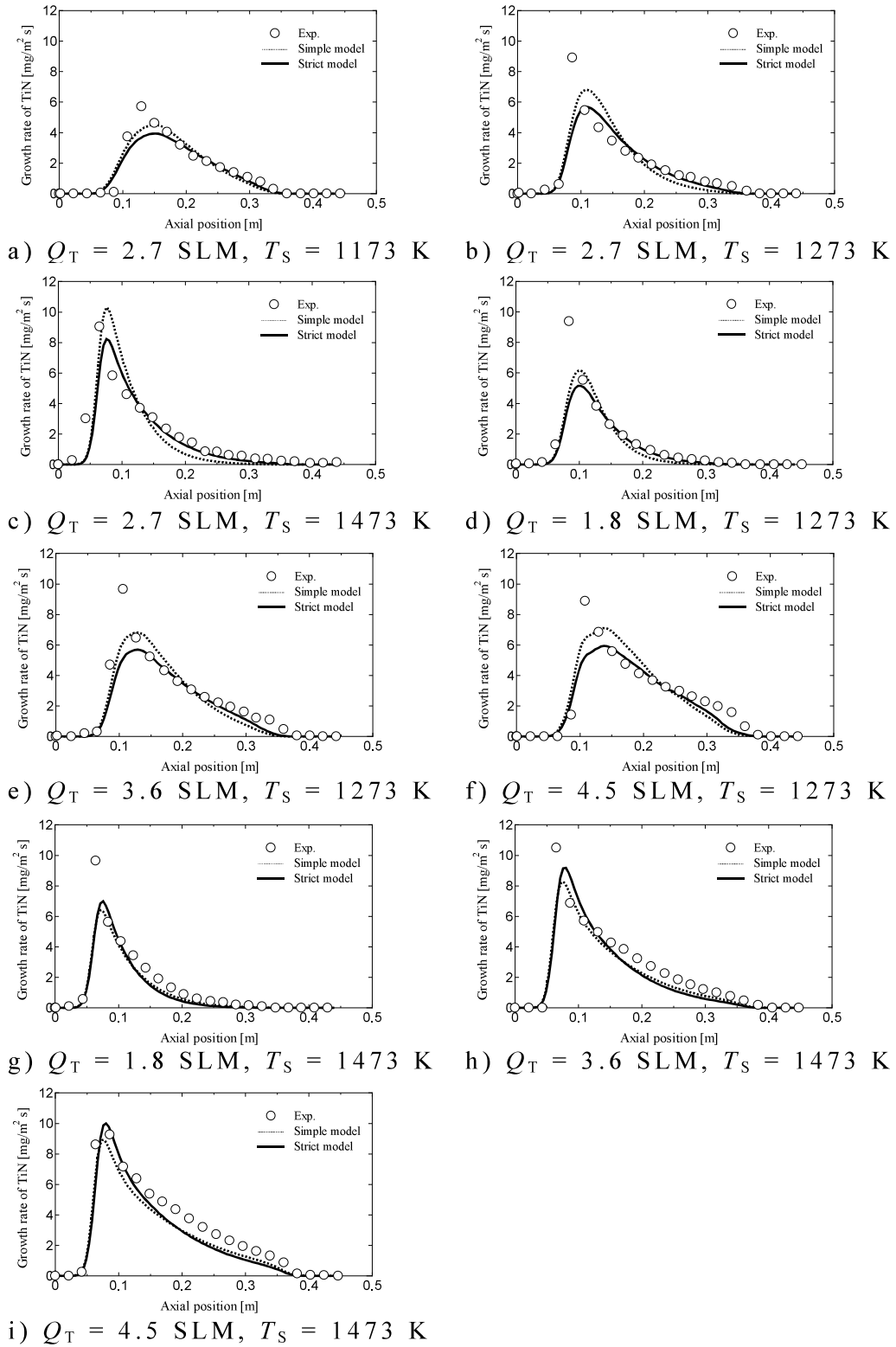


Fig.4.16 Comparison of calculated growth rate distributions of TiN film along the axial direction with experimental ones.

4.4 まとめ

本章では，水平型熱 CVD 装置内での流動，熱移動および反応を伴う物質移動について，Fluent を用いて 3 次元定常解析を行った．得られた計算結果を用いて，TiN 成膜速度分布を算出した．その結果，表面反応の開始位置，ピーク位置および高さ，拡散律速とみなせる領域での成膜速度について，実験結果をよく再現できることが分かった．したがって，本論文のように，流れを伴う反応解析を行う場合は，まず簡易モデルである程度の実験結果の再現性を確認し，そののち，厳密モデルと比較を行うことが有効であることが示された．なお，最大成膜速度となる領域については，気相反応を含めた解析を取り入れることにより，より正確な成膜速度分布の予測が可能であると思われる．本研究で 3 次元の詳細解析を行うことにより，より複雑な反応炉における成膜速度分布の予測が可能となったと言える．また，実験を行う前にあらかじめ実験条件をパラメータとした予測計算を行うことにより最適な実験条件を得ることが可能となり，実験コストの大幅な削減効果が見込まれる．

第 5 章 結言

5.1 概説

一般に CVD 反応装置は大量生産のために多量の基板上に同時に成膜を行うため、個々の製品に特化した成膜条件を与えることは困難である。そこで、複数の基板上へ連続的に成膜させることにより、温度分布や原料濃度分布を考慮した成膜速度分布を検討する必要があると考えられる。それに加え、反応器内では、熱移動、化学反応を伴う物質移動、流動などが同時に生じるため、反応の制御を行うのが非常に困難であり、十分な成膜モデルが構築されているとは言い難い。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。

本研究では切削工具のコーティングに最も一般的に用いられる TiN に注目して成膜実験を行った。水平管型熱 CVD 反応装置を用いて、TiN 膜生成におよぼす供給流量および設定温度の影響について検討した。

得られた実験データを基に反応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実際に再現するため、反応速度定数に対する最適化を取り入れた数値解析を行った。

5.2 各章概説および結果まとめ

5.2.1 熱 CVD 法を用いた TiN 膜生成実験

水平管型熱 CVD 反応装置を用いて、 $H_2-N_2-TiCl_4$ 系において TiN 膜生成におよぼす供給流量および設定温度の影響について検討した。その結果、設定温度依存性および総ガス流量依存性につい

て以下の知見が得られた。

1) 成膜速度の反応管軸方向分布図の設定温度依存性に関して:
 $T_s = 1173 \text{ K}$ の場合, 反応管入口から軸方向に沿って $z = 0.08 \text{ m}$ まではほとんど成膜しなかった。しかし, $T_{IW} = 1050 \text{ K}$ を超えた $z = 0.1 \text{ m}$ 近傍で急激に成膜し, 最大となることがわかった。 $0.12 \text{ m} < z < 0.32 \text{ m}$ 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, 急激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。設定温度を高くすると, より上流側から成膜が始まり, $T_s = 1173 \text{ K}$ から 1273 K にかけては成膜速度の最大値が大きくなっているが, 1473 K では最大値はほぼ一定になっていることがわかった。この結果より, 設定温度 1473 K 以上においては成膜速度が一部制限されていると言える。また, いずれの条件でも, 成膜速度は, (a) 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, (b) 均熱区間において成膜速度が急激に減少する領域, に分類できることがわかった。均熱区間において, 成膜速度は直線的に減少し, その傾きは, 設定温度が大きくなるほど大きくなることがわかった。

2) 成膜速度の反応管軸方向分布図の総ガス流量依存性に関して: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とみなせた。しかし, 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。また, この条件でも, 成膜速度は2つの領域に分類できることがわかった。均熱区間において, 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。

これより, 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。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。

微分反応器を用いた反応モデルより得られた表面反応速度定数は

$$k_{s0} = 2.00 \times 10^6 \text{ [m/s]} \quad (5.1)$$

$$\Delta E_s = 163.2 \text{ [kJ/mol]} \quad (5.2)$$

となることがわかった。

5.2.2 TiN 成膜過程における熱・物質移動解析

実験によって得られた表面反応速度定数を用いて，水平型熱 CVD 炉内における原料 TiCl_4 が化学反応を経て TiN の固体膜を形成する過程を数値解析によって検討した。流れに関する方程式，エネルギー方程式，原料の TiCl_4 の拡散方程式についてコントロール・ボリューム法を適用し数値計算を行い解析結果を得た。また， TiCl_4 の濃度分布を用いて，成膜速度分布を算出し，実験結果との比較を行った。

各種実験条件における反応管軸方向に対する成膜速度分布と数値計算結果を比較したところ，実験から得られたアレニウスプロットより導出した頻度因子および活性化エネルギーを用いた解析方法 1 の場合，領域 a)，領域 b) とともに成膜速度分布の傾向を捉えているものの，全条件においてピーク位置の再現ができていないことがわかった。

この結果を踏まえてより良い精度の結果を得るために解析モ

デルに最適化のプロセスを加えることにした。なぜなら、実験結果より得られた表面反応速度定数 k_s は成膜ピーク前までの成膜速度分布を用いて予測したが、実際は全領域に対して表面反応速度定数を求める必要がある。解析方法 1 を用いて数値シミュレーションを行った結果は成膜速度分布の傾向は再現することができたが定量的に一致している結果は得られなかった。そこで、 k_s が全ての条件において実験値に対して最適値となるように非線形最小二乗法である Levenberg-Marquardt 法(以下 LM 法)を用いて最適化を行った。

最適化より得られた表面反応速度定数は

$$k_{s0} = 2.00 \times 10^8 \text{ [m/s]} \quad (5.3)$$

$$\Delta E_s = 201.9 \text{ [kJ/mol]} \quad (5.4)$$

となることがわかった。

頻度因子および活性化エネルギーの値に対して最適化を行った解析方法 2 では、拡散律速領域での若干の差異はみられるが概ね実験値を再現できることがわかった。特に成膜速度のピーク位置の再現に関してはモデル 1 と比較すると良好な結果を得られた。これより、最適化から得られた表面反応速度定数の活性化エネルギーは実験値と比較すると約 20% の差があるが、実験より得られたアレニウスプロット範囲内に収まっており、最適化後の成膜速度分布は解析方法 1 と比較してより良い結果を得られていることから妥当な値であると考えられる。

5.2.3 詳細数値解析による熱・物質移動解析

次のステップとして、より詳細な数値解析を行うために ANSYS Fluent を用いた数値解析を行った。なぜなら、切削工具などの表面改質を熱 CVD で行うためには、装置は円管のように単純な流れで仮定することはできずに複雑な流れを伴うことが予想される。

通常の数値解析と同様に、流れ場は連続の式および Navier Stokes の式から決定し、さらに、エネルギー保存式、拡散方程式についてもすべての方向の対流項、拡散項を考慮して円管内の 3 次元定常解析を行い、2 次元簡易モデルとの比較を行った。

その結果、表面反応律速領域、ピーク位置および高さ、拡散律速の領域全てにおいて実験結果と比較して非常に良く一致した結果が得られた。2 次元簡易解析では拡散律速領域での成膜速度分布に差異がみられたのに対し、対流および拡散を完全に考慮した詳細解析では全領域での再現が可能となった。今後、ピーク位置までの再現性をより精度よく解析を行うためには気相反応を取り入れた解析が必須であると考えられる。

本研究で行った簡易数値解析方法については実験結果と比較して、流れの影響が少ない低流量域かつ管内温度差が比較的均一な高温条件においては良い結果を得られているため、表面反応速度定数を予測する上で非常に有効な手法であると考えられる。

5.3 本論文の総括

水平管型熱 CVD 反応装置を用いて、TiN 膜生成におよぼす供給流量および設定温度の影響について検討した結果、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。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。さらに，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ることにより頻度因子及び活性化エネルギーを求めた。

成膜速度分布を再現するために簡略化した熱物質移動解析を行い，流れの影響が少ない低流量条件および管内温度差が比較的小さい高温条件については概ね実験結果を再現することが可能となった。加えて，表面反応速度定数を全領域において定義するために非線形最小2乗法を組み込み最適化を行った。より複雑な3次元形状においても同様の数値計算が行えるように，ANSYS Fluentを使用した解析も合わせて行った。これにより，2次元簡易解析では考慮していなかった全方向における対流および拡散を考慮することによって，表面反応律速領域，ピーク位置および高さ，さらに拡散律速領域における成膜速度分布は非常に良い一致を示す結果が得られた。本研究により，熱，流れ，反応を伴う物質移動が複雑に絡み合う熱CVDプロセスにおいて，反応機構を明らかにするとともに，これまでにほとんど行われてこなかった流れを伴う熱物質移動解析により最適な表面反応速度定数の決定法が提案された。

5.4 今後の展望

最後に今後の課題として，本研究で得られた表面反応速度定数は反応管の径が17mmの場合だけであるため，より汎用的な速度定数であることを立証するためには異なる管径での実験も必要となってくる。また，気相反応の影響が避けられない条件での実験であったため，完全に予測できているとは言い難い部分もある。将来的には減圧条件下で気相反応の影響を排除した追加実験も必要である。

Nomenclature

| | | |
|-------------------------|--|--|
| $C_{ave,i}$ | : Average interfacial concentration of $TiCl_4$ in differential reactor, i | [mol m ⁻³] |
| C_{i0} | : Concentration of $TiCl_4$ at inlet in differential reactor, i | [mol m ⁻³] |
| C_{TiCl_4} | : Concentration of $TiCl_4$ | [mol m ⁻³] |
| \overline{C}_{TiCl_4} | : Average interfacial concentration of $TiCl_4$ | [mol m ⁻³] |
| C_p | : Specific heat of gas | [J kg ⁻¹ K ⁻¹] |
| D | : Diffusion coefficient | [m ² s ⁻¹] |
| ΔE_s | : Activation energy for surface reaction | [J mol ⁻¹] |
| F_{TiCl_4} | : Molar feed rate of $TiCl_4$ | [mol min ⁻¹] |
| F_{H_2} | : Molar feed rate of H_2 | [mol min ⁻¹] |
| F_{N_2} | : Molar feed rate of N_2 | [mol min ⁻¹] |
| G_{Cal} | : Calculated growth rate of TiN | [g m ⁻² s ⁻¹] |
| G_{Exp} | : Experimental Growth rate of TiN | [g m ⁻² s ⁻¹] |
| g_{TiCl_4} | : Mass $TiCl_4$ deposited on internal wall in the cold trap | [g] |
| \dot{g}_{TiCl_4} | : Mass feed rate of $TiCl_4$ | [g min ⁻¹] |
| k_{s0} | : Frequency factor for surface reaction | [m s ⁻¹] |
| k_s | : Rate constant for surface reaction | [m s ⁻¹] |
| L_{reac} | : Total length of the tubular reactor | [m] |
| M_{TiN} | : Molecular mass of TiN (= 61.89) | [g mol ⁻¹] |
| P_{St} | : Standard pressure of Mass Flow Controller (= 1.01325 × 10 ⁵) | [Pa] |
| R | : Inner radius of the tubular reactor | [m] |
| R_g | : General gas constant (= 8.314) | [J mol ⁻¹ K ⁻¹] |
| T | : Temperature | [K] |
| \bar{T} | : Mixed mean temperature along the radius direction in the tubular reactor | [K] |

| | | |
|--------------|---|--------------------------------------|
| T_0 | : Temperature at the reactor inlet | [K] |
| T_{IW} | : Measured temperature along flow-axis at the reactor inner wall | [K] |
| T_s | : Setting temperature of the furnace | [K] |
| T_{st} | : Standard temperature of Mass Flow Controller (= 273.15) | [K] |
| U | : Superficial velocity along the axial coordinate in a tubular reactor | [m s ⁻¹] |
| \bar{U} | : Average superficial velocity in a tubular reactor | [m s ⁻¹] |
| \bar{U}_0 | : Average superficial velocity at the reactor inlet | [m s ⁻¹] |
| y_{TiCl_4} | : Molar fraction of TiCl ₄ | [—] |
| ρ | : Density of gas | [kg m ⁻³] |
| λ | : Thermal conductivity of gas | [W m ⁻¹ K ⁻¹] |
| μ | : Viscosity of Mixture gas | [Pa s] |

Literature Cited

- Akiyama, Y.; "Analysis of Film Growth Process via Chemical Vapor Deposition based on Reaction Engineering," *Proc. Schl. Eng. Tokai Univ* **45(2)**, 115-120 (2005)
- Akiyama, Y., K. Shitanaka and H. Murakami; "Modeling Titanium Oxide Growth by Chemical Vapor Deposition Using Titanium Tetra Isopropoxide," *J. of Chem. Eng. of Japan*, **41(8)**, 779-784 (2008)
- Akiyama, Y., T. Sato and N. Imaishi; "Reaction analysis for ZrO₂ and Y₂O₃ thin film growth by low-pressure metalorganic chemical vapor deposition using β -diketonate complexes," *J. of Crystal Growth*, **147**, 130-146 (1995)
- Byron Bird, R., S. E. Warren and L. N. Edwin; *Transport Phenomena* 2nd.ed., pp. 521-542, JOHN WILEY & SONS, INC. (1960)
- Choy, L. K.; "Chemical vapour deposition of coatings," *Prog. in Mat. Sci.*, **48**, 57-170 (2003)
- Egashira, Y., H. Kim and H. Komiyama; "Cluster Size Determination in the Chemical Vapor Deposition of Aluminum Nitride," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77** 2009-2016 (1994)
- Everstein, F.C., P.J.W. Severin, C.H.J. van den Brekel and H.L. Peek; *J. Electrochem Soc.*, **177**, 925 (1970)
- Evans, G. and R. Greif ; *Asme/J sme Thermal Engineering Con.*, **4**, 95 (1995)
- Francis, T. and M. D. Allendorf; "Thermodynamics and Kinetics of Gas-Phase Reactions in the TiCl-H System," *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 2167-2178 (1998)
- Hatori, Y., H. Yamamoto, K. Tanoue, and T. Nishimura; "Heat and Mass Transfer Analysis for Coating Process of TiN Thin Film in a Tubular Reactor by Thermal CVD," *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **vol. 40-5** 425-431 (2014)
- Hatori, Y., H. Yamamoto, K. Tanoue, and T. Nishimura; " Numerical simulation for coating of titanium nitride thin film in a tubular reactor by a thermal CVD method," *Proc. 2013 AIChE Annual Meeting* (2013)
- Hatori, Y., T. Omayu, K. Tanoue and T. Nishimura; " Numerical Simulation for Coating Process of TiN Thin Film By a Thermal CVD Method," *Proc. 2014 AIChE Annual Meeting* (2014)

- Holstein, W. L. : *J. Electrochem. Soc.*, 133-7, 1788 (1988)
- Itoh, H., M.Gonda and K.Sugiyama; "CVD of Corrosion-Resistant TiN and TiC Film to Inner Wall of Steel Tube," *Kinzoku Hyoumen Gizyutu*, 35, 12, 54-58 (1984)
- J. P. Jenkison and R.Pollard; *J. Electrochem. Soc.*, 131-12, 2911 (1984)
- Jun, K., Y. Egashira and Y. Shimogaki; "Kinetics of TiN Chemical Vapor Deposition Process using $TiCl_4$ and NH_3 for ULSI Diffusion Barrier Applications: Relationship between Step Coverage and NH_3 Partial Pressure," *Japan. J. of Applied Physics*, **43(10)** 7287-7291 (2004)
- Kashani, H., M. H. Sohi and H. Kaypour; "Microstructural and physical properties of titanium nitride coatings produced by CVD process," *Mat. Sci. and Eng.*, **A286**, 324-330 (2000)
- Kim, J, H., Y.J.Liu, T.Osawa, Y,Egashira, H,Komiyama; "A Kinetic Study of Chemical Vapor Deposition of AlN/TiN Composite Film," *Kagaku Kougaku Rombunshu*, 22, 6, 1429-1433 (1996)
- Komiyama, H., Y. Shimogaki and Y. Egashira; "Chemical reaction engineering in the design of CVD reactors," *Chem. Eng. Sci.*, **54**, 1941-1957 (1999)
- Kuo, D. and Huang K; "Kinetics and microstructure of TiN coatings by CVD," *Surf. and Coat. Tech.*, **135**, 150-157 (2001)
- Mountziaris, T. J., S. Kalyanasundaram and N.K. Ingle: *J. Crystal Growth*, 131, 283 (1993)
- Moffat, H. and K. F. Jensen: *J. Crystal Growth*, 77, 108 (1986)
- Ouazzani, J. amd Franz Rosenberger : *J. Crystal Growth*, 100, 545 (1990)
- Popovska, N., C. Drothler, V. K. Wunder, H. Gerhard and G. Emig; "Investigations on TiN, TiC and Ti(CN) obtained by chemical vapor deposition," *J. Phys. IV France*, **9(Pr8)**, 437-444 (1999)
- Putte, P. V. D., L. J. Giling and J. Bloem; *J. Crystal Growth*, 31, 299 (1975)
- Reid, C. R, J. M. Prausnitz and B. E. Poling; *The Properties of*

GASES & LIQUIDS 4th. ed., pp. 581-583, McGAW HILL INTERNATIONAL EDITIONS, (1988)

Sadahiro, T., T. Cho and S. Yamaya; "Chemical Vapor Deposition of Titanium Nitride on Cemented Carbides," *J. Japan Inst. Met. Mater.* **41**, 542-545 (1977)

Shimogaki, Y., T. Ohkubo, T. Saito, Y. Egashira, K. Sugawara and H. Komiyama; "Reaction Mechanism of TiN-CVD Process from $TiCl_4$ and NH_3 ," *Technical Report of IEICE.*, SDM95-204 (1996)

Tago, T., M. Kawase and K. Hashimoto; "Numerical Analysis Method for Growth Kinetics of Chemical Vapor Deposition of Alumina Using a Non-Isothermal CVD Reactor," *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **26**, 763-769 (2000)

Tago, T., M. Kawase, Y. Masaki and K. Hashimoto; "Growth Kinetics of Chemical Vapor Deposition of Al_2O_3 ," *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **24**, 81-85 (1998)

Tsao, C. J., E. B. Chen and H. F. Miao; "Kinetics of chemical vapour deposition of TiN in the system $TiCl-H-N$ under surface-process limiting conditions ($N_2/H_2 > 0.5$)," *Trans Inst. Min. Met.* **95**, C63-C69 (1986)

Wagner, J., C. Mittererb, M. Penoyc, C. Michottec, W. Wallgramd and M. Kathreind; "The effect of deposition temperature on microstructure and properties of thermal CVD TiN coatings," *Int. J. Ref. Met. & H. Mater.* **26**, 120-126 (2008)

Yamamoto, H., Y. Hatori, Y. Iwamoto, T. Omayu, K. Tanoue and T. Nishimura; "Experimental study on reaction mechanism and growth rate of TiN film by thermal chemical vapor deposition," *2nd Joint conf. on Renewable Energy and Nanotechnology* 301-304 (2013)

Yasuhiro, S., Y. Shin, N. Imaishi and Y. Akiyama; "Numerical Simulation of Silicon Epitaxial Growth in a Single-wafer CVD Reactor," *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **30**, 22-28 (2004)

Yoshikawa, N., H. Aikawa and A. kikuchi; "Growth Rate of Chemical Vapor Deposited TiN Films in a Tubular Reactor," *J. Japan Inst. Met. Mater.* **56**, 1132-1136 (1992)

Zimmermann, E., T. Wang, Ch. Ho Yu and D. Neuschiz; "Retarding Effect of HCl on Rate of Chemical Vapor deposition TiN from $TiCl_4-H_2-N_2$," *J. Elec. Soc.* **147**, 2206-2209 (2000)

謝辞

本研究を行うにあたり，研究課題の設定，内容，論文指導まで多大なご指導，ご鞭撻を頂き最後まで支えてくださった山口大学大学院理工学研究科機械工学専攻 田之上健一郎准教授に深く感謝の意を表し，心から御礼申し上げます．

本論文の快く御査読いただいた西村龍夫教授，三上真人教授，望月信介教授，葛山浩准教授に深く感謝いたします．

また，本研究の実験において装置作成から実験データの整理まで多大な貢献をしていただいた，田之上研卒業生の山本浩輝氏，田之上研の大眉貴星氏，別所力氏には大変お世話になりました．ありがとうございました．

職場にあたっては学位取得を目指すことにご理解とご配慮いただきました宇部興産株式会社 プロセス・材料技術研究所の皆様および事務手続き等でお世話になった総務チームの皆様には心から御礼申し上げます．

