

流動法によるヨウ化チタン(IV)からのチタンの析出

香川 昌宏* 大野 稔一*

Masahiro Kagawa and Reiichi Ohno: The Deposition of Titanium from Titanium (IV) Iodide under a Flow System. The deposition rate of titanium from titanium (IV) iodide was measured under the flow system in which the substrate was a high-purity titanium and the carrier gases were argon, hydrogen and their mixed gases. When the substrate was maintained at a constant temperature below 1450°C in argon, the deposition rate was controlled by the chemical reaction on the deposition surface and the rate decreased with an increase in the partial pressure of titanium (IV) iodide. Moreover, the lowest temperature of titanium deposition was higher than that of a closed system. These results suggest that, under the flow system, volatile compounds such as iodine formed in the deposition process of titanium and lower iodides formed by the etching reaction between titanium(IV) iodide and the titanium substrate are swept out of the gas phase near the substrate surface, and that the contribution of the etching reaction is great compared with the deposition under the closed system. A similar effect of the partial pressure of titanium (IV) iodide was observed in the deposition in the mixed carrier gases with relatively low partial pressure of hydrogen and also in the hydrogen carrier gas in the substrate temperature range of 1060 to 1200°C

(Received August 2, 1973)

I. 緒 言

一般に、気体状の化合物から目的とする金属や金属化合物を得る方法は CVD (Chemical Vapor Deposition) と呼ばれ、今日では、金属の表面処理、高純度金属、半導体や耐熱材料の製造などに広く応用されている^{(1)~(3)}。CVD においては、高温における不均一化学反応が基礎となっており、同時に、基板と気相との間にかなりの温度差があるので、析出機構は非常に複雑となり、個々の反応条件によって析出速度が異なることがよくある。これらのことが CVD の基礎的な研究を遅らせている。

CVD は方法論的には密閉法と流動法に大別される。密閉法では封管中に金属化合物を生成する部分と析出部があり、流動法では、蒸発器において金属化合物を気体にし、水素やアルゴンなどをキャリアガスとして反応管に導き、析出を行なう。析出部に注目した場合、密閉法においては基板表面附近の気相がかなり高温に加熱されるため、基板近傍での気相化学反応の寄与を無視できない。一方、流動法においては常に一定組成の気体を基板に供給でき、同時に、基板近傍の気相化学反応の寄与をできるだけ少なくすることができる。そして、両者の結果を比較することにより、析出機構をかなり明らかにすることができるものと思われる。

ヨウ化チタン(IV)から高純度チタンを得る方法は、1925

年 van Arkel と de Boer⁽⁴⁾によって開発され、その後の CVD の発展に重要な役割を果たし、主として密閉法による研究が数多くなされてきた。本研究ではこの反応をとりあげ、高純度チタンを基板に選び、アルゴンや水素または両者の混合気体をキャリアガスとした流動法を用いてチタンの析出速度を測定し、密閉法の結果と比較して、チタンの析出機構に関する知見を得ることを試みた。

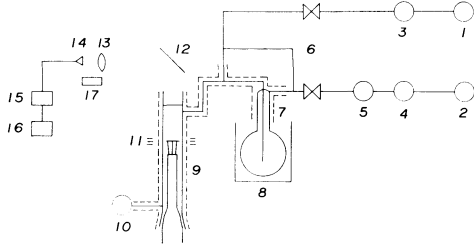
II. 実験方法

1. 実験装置

Fig.1 に流動法の実験装置を示す。ボンベからのアルゴンをあらかじめアルゴン気流中 1300°C で加熱したチタンスポンジ炉(850~900°C) およびモレキュラーシープスで精製した後、流量計を通してヨウ化チタン(IV)の蒸発器に送り、ヨウ化チタン(IV)との混合気体として後段の反応管に流す。一方、水素はパラジウム拡散膜で精製した後、流量計を通して反応管に送る。反応管の後段にはトラップをもうけ、生成物や未反応物を回収した後、アルゴンや水素を排出する。

蒸発器はヨウ化チタン(IV)の蒸気圧がキャリアガス流量に依存しない型の蒸発器⁽⁵⁾⁽⁶⁾を使用し、電気炉で 150°C から 200°C の間の一定温度に加熱し、ヨウ化チタン(IV)の分圧を調整する。この電気炉には急速加熱が可能なよう

* 東北大学金属材料研究所(The Research Institute for Iron,Steel and Other Metals, Tohoku University, Sendai)



1 : hydrogen, 2 : argon, 3 : Pd-purifier, 4 : heated titanium, 5 : Molecular Sieves, 6 : flow meter, 7 : vaporizer, 8 : furnace, 9 : reactor, 10 : trap, 11 : h.f. induction coil, 12 : mirror, 13 : lens, 14 : photo-transistor, 15 : controller, 16 : h.f. oscillator, 17 : pyrometer. Dotted line shows a zone heated at 200°C.

Fig.1 Schematic diagram of CVD.

に内側に小熱容量のサブヒーターが備えられている。蒸発器、反応管およびトラップの間はヨウ化チタン(IV)の析出を防ぐために 200°C±5°C の温度に保持した。

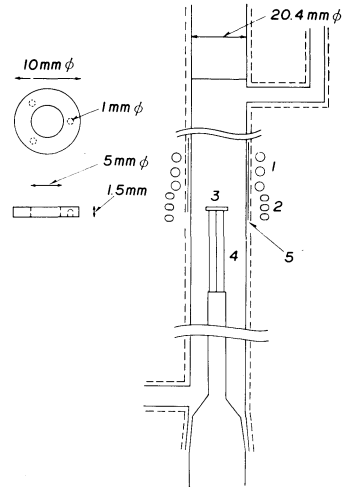
反応管上部には测温用の窓があり、基板からのふく射光を光学系でシリコンのフォトトランジスターに入れ、さらにその出力を温度制御装置に入れ、それによって高周波誘導加熱装置の出力を調整しつつ、基板の温度を一定に保ちながら、光高温計によって温度を測定した。光高温計はあらかじめこの反応管系においてチタン(10 mmφ×15 mmの円柱)を加熱し、銀、銅、鉄の凝固点で補正した熱電対(保護管外径 1.2 mmφ)を用いて補正した。混合気体中の基板の温度は、光高温計では、ヨウ化チタン(IV)の気体に妨害され測定できない。しかし、フォトトランジスターの出力はヨウ化チタン(IV)の気体濃度に影響されないことが判明したので、析出終了直後、基板を加熱したままキャリアガスの流路を切換えて、ヨウ化チタン(IV)を含まない状態でのフォトトランジスターの出力が析出中の出力に一致するように加熱した時の温度を測定し、基板の温度とした。

Fig.2 にチタン基板の大きさおよび反応管形状を示す。反応管はパイレックス製のいわゆる垂直型反応器であり、プラグフローを仮定すると 500 ml/min の流量において約 4 cm/sec の流速になる。反応管の基板附近の部分は基板からのふく射熱で 200°C 以上に加熱されるため、ヒーター線の上から水冷コイル(シリコンゴム管)をまき、一定温度に保持した。この附近のヒーター線は高周波の誘導による異常加熱を防ぐため巻き方を工夫し、また、温度をできるだけ均一にするために帯状のアルミ箔をまいた。

チタン基板は、高周波誘導の特性である周辺部加熱と気体の流れに対する抵抗を考慮し、リング状とした。チタン基板裏面には 1 mmφ の 3 個の穴をあけ、0.5 mmφ のタングステン線で支持した。チタン基板は、純度 95% のチタンスポンジをアーク溶解し、5 回ゾーンメルティングし、12 mmφ の棒状に成形したものを加工して使用した。使用

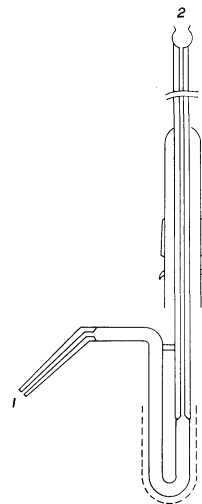
前にエメリー紙で磨き、ベンゼンで洗浄後、2% 硝酸+2% フッ化水素の混合溶液でエッチングし水洗いした。

Fig.3 にヨウ化チタン(IV)の分圧を測定するためのサンプリング管を示す。反応管にサンプリング管を挿入し、点線で示した部分を液体窒素で冷却しつつ、先端(1)から水素を流した後(窒素を流した場合は黒い析出物が生成するので不可)、蒸発器からヨウ化チタン(IV)とキャリアガスの混合気体を流す。数分後、水素の流れを止め先端(1)に別につけた注射器により 100 ml の気体を採取し、液体窒素で冷却した低温部にヨウ化チタン(IV)を析出させ、サンプリング管をとりだす。アセトンと水の混合溶液でヨウ



1 : cooling-water pipe, 2 : h.f. induction coil, 3 : titanium substrate, 4 : 0.5 mmφ tungsten wire, 5 : aluminium foil. Dotted line shows a zone heated at 200°C.

Fig.2 Titanium substrate and vertical reactor.



1 : hydrogen inlet, 2 : mixed gas inlet. Dotted line shows a part cooled with liquid nitrogen.

Fig.3 Sampling tube.

化チタン(IV)を流し出し、硫酸を加えて加熱してヨウ素を除去した後、過酸化水素による比色分析によってチタンの量を求め、計算によってヨウ化チタン(IV)の分圧を求めた。

ヨウ化チタン(IV)は市販の高純度級のをそのまま蒸発器に入れ、500 ml/min のアルゴン気流中で 160°C で 6~7 hr 加熱した後、実験に使用した。

2. 析出量の測定

蒸発器を所定の温度に加熱した後、キャリアガスを蒸発器から反応管に流し、3 min 後、チタン基板を一定の温度に加熱する(この間 1 min 程)。この時を時間零として析出を開始する。一定の時間経過後、アルゴンガスのみを反応管の方に切換えて析出を終了する。2 mm 後、基板温度測定の実操作をした後、加熱を停止する。さらに 4 min 後、チタン基板を反応管からとり出し、析出前後の基板重量の変化を測定する。

III. 結果および考察

1. 析出量と時間

Fig.4 にアルゴン流量が 500 ml/min, ヨウ化チタン(IV)分圧が 0.5 mmHg, チタン基板温度が 1380°C の場合の析出量と析出時間との関係を示す。この結果から明らかなように、析出量と時間との間には原点を通る直線関係が成立し、この傾きから相対的な析出速度を求めることができた。

チタン基板はその表面が酸化膜で被われており、チタンの析出は最初この酸化膜の表面で進行し、やがて析出チタン層が形成されると、チタン表面で析出が進行するという機構が考えられ、両者の差は析出速度に大きな影響を及ぼすはずであるが、単なる重量測定法ではこの差を求めることができなかった。

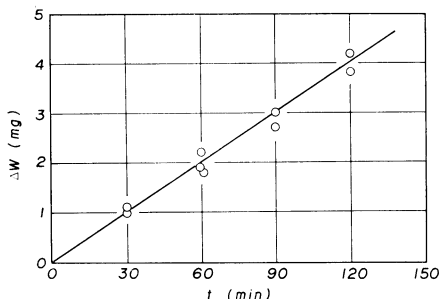


Fig.4 Linear relationship between weight increase (ΔW) and deposition time(t). Partial pressure of titanium (IV) iodide, 0.5 mmHg ; flow rate of argon, 500 ml/min ; substrate temperature, 1380°C.

2. 基板温度と析出速度

Fig.5 にヨウ化チタン(IV)分圧が 0.4 mmHg, 基板温度が 1590°C と 1365°C の場合の析出速度とアルゴン流量と

の関係を示す。Fig.6 にはアルゴン流量が 500 ml/min の時、ヨウ化チタン(IV)分圧が 0.5, 1.1, 2.9 mmHg の場合の析出速度の対数と基板チタンの絶対温度の逆数との関係を示す。アルゴンの流量を増加させた場合(Fig.5), 1590°C の温度では析出速度が増加する。一方、1365°C の温度では析出速度は全く流量に依存しない。これらの析出速度の流量依存性から⁽⁷⁾, Fig.6 において、高温の曲線部ではヨウ化チタン(IV)の基板チタンへの気相拡散が律速段階に關与しており、低温の直線部では基板チタン表面での化学反応が律速段階になっているものと考えられる。

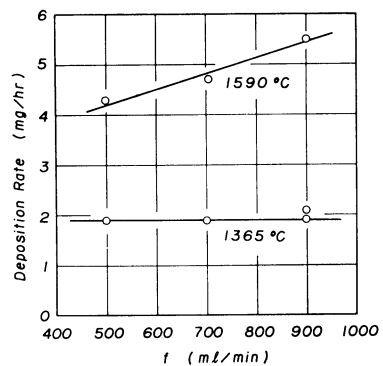


Fig.5 Relations between deposition rate and flow rate of argon (f) at substrate temperatures of 1590°C and 1365°C under the partial pressure of titanium (IV) iodide of 0.4 mmHg.

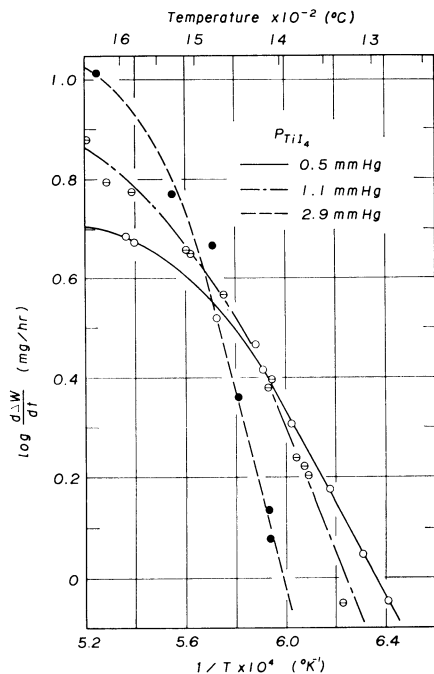
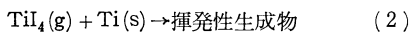
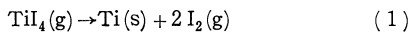


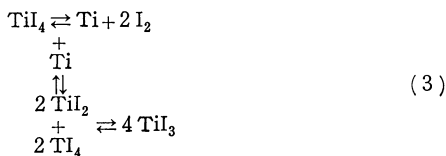
Fig.6 Substrate temperature dependence of deposition rate at various partial pressures of titanium (IV) iodide under the flow rate of argon of 500 ml/min.

3. ヨウ化チタン(IV)分圧の効果

ヨウ化チタン(IV)分圧の増加にともなう、析出速度は高温部の領域では増加し、低温部の領域では低下する。ヨウ化チタン(IV)の気相拡散が律速段階に参与する高温部の領域では気相のヨウ化チタン(IV)分圧の増加が析出速度の増加をもたらすことは当然であるが、低温部の化学反応律速領域においてチタンの析出が認められるにもかかわらず析出速度が低下することは次の反応、すなわち、チタンが析出する反応(1)とヨウ化チタン(IV)がチタン基板をエッチする反応(2)が並発して進行していることを示している。



Ingraham と Pidgeon⁽⁸⁾はヨウ化チタン(IV)の気流中でタングステンとチタンの棒を加熱して、その重量変化を測定し、トラップされた分解生成物の化学分析を試み、次の結果を報告している。基板がタングステンの場合、重量は800~1200°Cの間では変化せず、1200°C以上で重量の増加、すなわちチタンの析出が認められ、その活性化エネルギーは92 kcal/molである。一方、チタンの場合は800°Cから重量が減少し、1000°Cから再び重量が増加し、1250°C以上でチタンの析出が認められた。また、いろいろな基板温度における分解生成物の分析結果より分解の径路は式(3)で示され、基板の温度が高い場合はチタンが析出する方向に、低い場合はヨウ化チタン(II)、さらに、ヨウ化チタン(III)が生成する方向に反応が進行することを報告している。



本研究の場合、ヨウ化チタン(IV)分圧を増加させるとチタンの析出が認められるにもかかわらず、析出速度が低下すること、すなわち、エッチング反応が認められたわけであるが、反応に無関係なアルゴンをキャリアガスとして用いているので、エッチング生成物はヨウ化チタン(II)やヨウ化チタン(III)であり、これらの生成径路はやはり式(3)によるものであると考えられる。ただし、流動法による本研究の場合、気体が基板上を高速で流れているので、揮発性生成物であるヨウ化チタン(II)、ヨウ化チタン(III)およびヨウ素は平衡分圧になく、これらの量を自由エネルギーの計算によって推定することは不可能である。

Runnalls と Pidgeon⁽⁹⁾は、密閉法において、ヨウ化チタン(IV)分圧が6 mmHgの析出条件下で、フィラメント温度とチタンの析出速度との関係を調べた。それによると、チタンの析出はフィラメント温度が1100°Cにおいて開始し、1500°Cで極大となり、1550°Cでチタンの蒸発により幾分低下することを見出した。また、フィラメント温度を

1500°Cにした場合、析出速度とヨウ化チタン(IV)分圧との関係を調べ、析出速度は15 mmHgで最大となり、それ以上のヨウ化チタン(IV)分圧では析出速度が低下し、25 mmHg以上ではヨウ化チタン(III)の析出を認め、その生成径路を次のように示唆している。



Runnallsらの密閉法の結果と本研究の流動法の結果を比較してみると、アルゴン1気圧下での本研究では、1550°Cでのチタンの蒸発による析出速度の低下は認められなかった。析出開始温度に注目してみると、本研究の場合は、最も低温で析出が認められるヨウ化チタン(IV)分圧、すなわち0.5 mmHgの場合でさえ、1100°Cではチタンは析出せず、約1250°Cで析出が認められ、さらに、ヨウ化チタン(IV)分圧の増加に伴って析出開始温度が上昇する。また、1500°Cの基板温度での析出速度はヨウ化チタン(IV)分圧が0.5 mmHgの時と2.9 mmHgの時とはあまり差がない。

これらの流動法と密閉法との実験結果の相異はチタン析出の径路によるものではなく、主として、チタン基板表面を気体が高速で流れるか否かによる基板近傍の気相での蒸発しやすい生成物の分圧の差に起因すると思われる。密閉法では式(3)にしたがってチタンの析出する反応によりヨウ素が生成すると同時にエッチング反応によってヨウ化チタン(II)やヨウ化チタン(III)が生成し、基板近傍の気相でこれらの分圧が高くなって移動過程が律速となり、基板表面近傍の気相ではチタン基板と各揮発性生成物の間には式(3)による平衡が成立していると考えられる。一方、かなり流速の早い本研究のような流動法においては、約1450°C以下の温度では、式(3)によって生成したヨウ素、ヨウ化チタン(II)やヨウ化チタン(III)が気体流によって基板表面近傍の気相から吹き払われ、密閉法の場合に比較して、これらの分圧が著しく低下し、これらの移動速度が早くなる。したがって、基板表面での化学反応が律速段階となり、Fig.5に示したように析出速度は流速に依存しなくなる。また、Fig.6において、化学反応律速の温度領域で基板温度を一定に保ちながらヨウ化チタン(IV)分圧を増加させた時、測定される析出速度が低下することはエッチング反応(2)の寄与がチタンの析出する反応(1)の寄与より大きいことを示しており、図から明らかのように、エッチング反応(2)の寄与は基板温度の低下とともに大きくなる。このことはヨウ化チタン(IV)の分圧の増加にともなうチタンの析出開始温度が上昇することの説明となるように思われる。

このような密閉法と流動法の析出条件の相異から次のような予想ができると思われる。すなわち、安定なエッチング生成物をつくるような反応系から流動法によって目的とする金属を析出させる場合、密閉法のデータから析出開始温度や析出速度を予想することは不可能であり、気体の

流れる方向や基板温度の均一性に注意しないと析出速度にバラツキを生じ、均一な厚さの析出層が得られない場合がある。

4. 水素分圧の効果

Fig.7 にヨウ化チタン(IV)分圧を0.8mmHg, アルゴン-水素混合気体流量を550 ml/min に保ち、水素分圧を16, 38, 83, 158 mmHg と増加させた場合の析出速度と基板温度との関係を示す。点線は純粋なアルゴンをキャリアガ

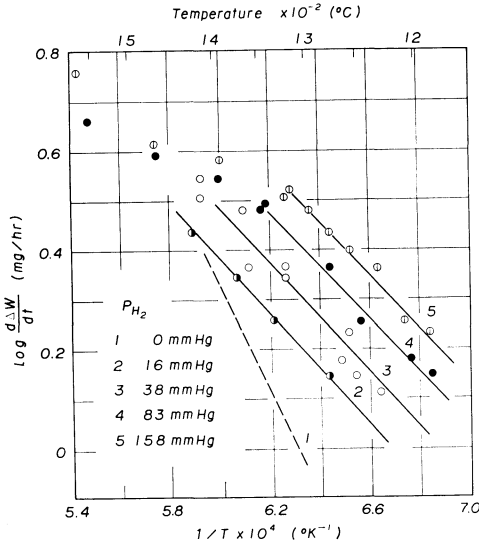


Fig.7 Substrate temperature dependence of deposition rate at constant partial pressures of hydrogen. Partial pressure of titanium (IV) iodide, 0.8 mmHg; total flow of mixed gases, 550 ml/min. Dotted line shows the deposition rate measured in argon under the partial pressure of titanium (IV) iodide of 0.8 mmHg.

スとし、ヨウ化チタン(IV)分圧を0.8 mmHg とした場合の析出速度である。この結果、析出速度は水素分圧の増加と共に拡散律速領域が低温側に移動し、かつ、反応律速領域が低温側に平行移動する。ヨウ化チタン(IV)分圧が1.4 mmHg, 2.8 mmHg の場合も同様な傾向がみられた。析出速度の一例として Fig.8 に水素分圧が158 mmHg, 混合気体流量が550 ml/min, ヨウ化チタン(IV)分圧が0.8, 1.4, 2.8 mmHg の場合の析出速度と基板温度との関係を示す。やはり、1300°C 以下の温度においてはヨウ化チタン(IV)分圧の増加は析出速度を低下させ、エッチング反応の存在を示している。

Fig.9 に基板温度が1320°C, 混合気体流量が550 ml/min, ヨウ化チタン(IV)分圧が0.8, 1.4, 2.8 mmHg の場合の析出速度の対数と水素分圧の対数との関係を示す。ただし、現在の温度制御装置では水素分圧を変化させた時基板温度を一定に保つのは可能であるけれども再現性を得るのが困難であるので、いろいろな水素分圧において Fig.8

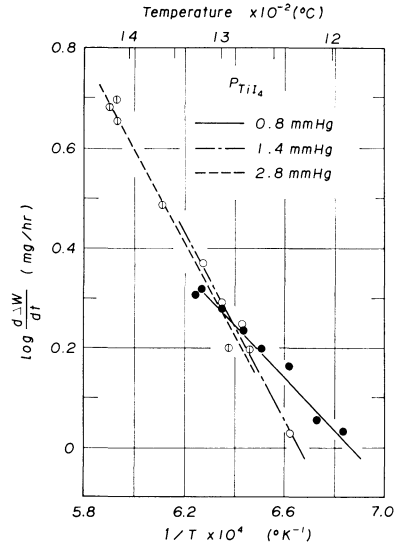


Fig.8 Substrate temperature dependence of deposition rate at constant partial pressures of titanium (IV) iodide. Partial pressure of hydrogen, 158 mmHg; total flow of mixed gas, 550 ml/min.

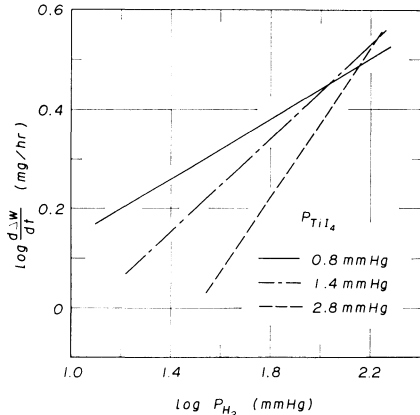


Fig.9 Relations between logarithm of deposition rate and logarithm of partial pressure of hydrogen at various partial pressures of titanium (IV) iodide. Total flow of mixed gases, 550 ml/min; substrate temperature, 1320°C

のような図を求め、これより1320°Cでの析出速度を求めたので、測定点は示されていない。

水素分圧が低い領域では、ヨウ化チタン(IV)分圧の増加は析出速度を低下させ、エッチング反応の存在を示している。これはやはり式(3)のようなヨウ化チタン(IV)の解離反応が存在していることによると思われる。また、一定のヨウ化チタン(IV)分圧の時、水素分圧が高くなるにしたがって析出速度が増加する。これは基板表面上におけるヨウ化チタン(IV)と水素との反応やヨウ化チタン(IV)からチタンが析出する過程において生成したヨウ素と水素との反応などの寄与によるものと考えられるが詳細なことは不明である。

5. キャリヤーガスを水素とした場合

Fig. 10 に水素流量が 550 ml/min, ヨウ化チタン(IV)分圧が 0.9, 3.0 mmHg の場合の析出速度と基板温度との関係を示す. アルゴンやアルゴン-水素の混合気体をキャリヤーガスとした析出の場合化学反応が律速段階であった

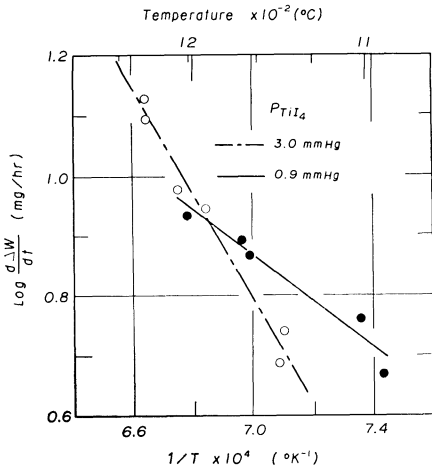


Fig. 10 Substrate temperature dependence of deposition rate at constant partial pressures of titanium(IV) iodide. Flow rate of hydrogen, 550 ml/min.

温度領域では, 水素をキャリヤーガスとした時には拡散律速の範囲がこの部分にもひろがり, 反応律速である温度領域は約 1200°C 以下とかなり低温まで移動する. この温度範囲では Fig. 10 に示したように, やはり, ヨウ化チタン(IV)分圧の効果が現われ, ヨウ化チタン(IV)分圧の増加は析出速度を低下させる. このことは, 基板温度がかなり低いため, 水素大過剰の場合でも, 式(3)のような解離反応が存在していることを示していると考えられる.

IV. 結 言

(1) アルゴンをキャリヤーガスとした場合, 基板温度が高い時はヨウ化チタン(IV)の基板表面への気相拡散が律速段階に関与しており, 低い場合は基板表面での化学反応が

律速段階である.

(2) ヨウ化チタン(IV)分圧を増加させると, 析出速度は, 拡散律速の領域では増加し, 化学反応律速の領域では低下する.

(3) 水素分圧を増加させると析出速度が増加する. それにともない, 拡散律速領域および化学反応律速領域は低温の方に移動する. 基板温度の低い時, また, 水素分圧が低い場合は, ヨウ化チタン(IV)分圧の増加は析出速度の低下をもたらす.

(4) 水素をキャリヤーガスとした場合, 1060~1200°C の範囲での化学反応律速の領域でも前述の傾向と同様のヨウ化チタン(IV)分圧の効果が認められる.

本研究の遂行にあたり, 御指導いただいた東北大学金属材料研究所 本間正雄教授, 高周波誘導加熱装置および温度制御装置に関して御指導, 御援助いただいた東京高周波電気株式会社 永江経喜氏, ならびにガラス装置の作製にあたられました東北大学金属材料研究所 二瓶武雄氏に厚く御礼申し上げます.

文 献

- (1) C.F.Powell, I.E.Campbell and B.W.Gonser: *Vapor Plating*, John Wiley & Sons, Inc., New York, (1955).
- (2) C.F.Powell, J.H.Oxley and J.M.Blocher, Jr.: *Vapor Deposition*, John Wiley & Sons, Inc., New York, (1966).
- (3) J.M.Blocher, Jr. and J.C.Withers: editors, *Chemical Vapor Deposition*, Electrochem. Soc. Inc., New York, (1970).
- (4) A.E.van Arkel and J.H.de Boer: *Z.anorg.allg. Chem.*, **148**(1925), 345.
- (5) C.H.Li: *J.Electrochem.Soc.*, **109**(1962), 952.
- (6) C.F.Powell, J.H.Oxley and J.M.Blocher, Jr.: *Vapor Deposition*, John Wiley & Sons, Inc., New York, (1966), 269.
- (7) E.G.Bylander: *J.Electrochem. Soc.*, **109**(1962), 1171.
- (8) T.R.Ingraham and L.M.Pidgeon: *Can.J.Chem.*, **30**(1952), 694.
- (9) O.J.C.Runnalls and L.M. Pidgeon: *J.Metals*, **4**(1952), 843.