超微粒子沈着 CVD による TiO_2 膜の高速成膜

霜 垣 幸 浩・小宮山 宏

(東京大学 工学部 化学工学科)

Rapid Growth of TiO_2 Films by Particle-Precipitation Aided Chemical Vapor Deposition

Yukihiro SHIMOGAKI and Hiroshi KOMIYAMA

(Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Tokyo)
3-1, Hongo 7-chome, Bunkyo-ku, Tokyo 113

A new principle of chemical vapor deposition for high-speed film growth is presented by incorporating the thermophoretic precipitation of ultrafine particles produced in the gas phase. This new CVD method, as named PPCVD (Particle-Precipitation Aided Chemical Vapor Deposition), has been successfully applied to the preparation of TiO_2 films on a glass substrate by thermal decomposition of titanium-tetraisoopropoxide ($\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$, TTIP). The TiO_2 films are amorphous and oriented anatase crystallites for the substrate temperature lower than 623 and higher than 723 K, respectively. The growth rate is 40 nm/s, which is 1 to 2 orders of magnitude greater than the conventional CVD process. [Received July 21, 1986]

Key-words : Chemical vapor deposition, Particle precipitation, Titanium dioxide film, Rapid film growth

1. 緒 言

ファインセラミックスの製法には、原料微粉の調製、焼結などの複雑な工程からなる伝統的な窯業的手法と、気相からの析出技術である PVD (Physical Vapor Deposition), CVD (Chemical Vapor Deposition) 等の方法がある。窯業の手法に依れば、生産性は良いが、組成、構造等の制御性に問題があり、また、気相析出技術によれば制御性が良いかわりに、一般に成長速度が遅く、生産性が悪い。ファインセラミックスの生産技術としては、当然、生産性と制御性の両面を兼ね備えていることが望ましい。著者らは、CVD の高速化が一つの解決策となるものと考え、研究を行っている。

CVD は化学反応を経由する現象であるから、その速度を上げるためには温度と濃度を上げればよい。しかしながら、温度を上昇させると気相中での核発生、微粒子生成が次第に顕著となり、ついには基板近傍の原料濃度の低下を引き起こして、成膜速度をかえって減少させることになる¹⁾。また、濃度を上昇させる場合も同様に、ある濃度以上において均相核発生が主体となり、成膜速

度は低下する。すなわち、最大成膜速度を得る反応温度、濃度の最適値は、均相核発生によって制限されていることが多い。その結果、CVD の成膜速度は一般に 0.1~1.0 nm/s 程度である。本報で取り扱う TiO_2 の CVD による合成も過去に幾つかの報告例があるが^{2)~16)}、成膜速度に着目した研究は少ない。表 1 に CVD による TiO_2 の成膜速度の報告値を示したが、最大で 7 nm/s 程度¹⁰⁾である。これに対して、著者らは、チタニウムテトライソプロポキシド ($\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$, TTIP) の熱分解による TiO_2 膜合成において、気相中に発生する微粒子を熱泳動効果によって基板に取り込むことによって成膜速度の向上を試み¹⁷⁾、40 nm/s という速度を達成したので報告する。

2. 超微粒子沈着 CVD の概念

CVD の高速化を図ると必然的に気相粒子生成という問題にいきあたる。逆に、これらの微粒子を基板上に捕集し、粒子を CVD 反応で成長させれば、やがては膜となるであろう。このとき微粒子を基板に集める driving

Table 1. The TiO_2 film growth rate by CVD.

Starting Materials	Substrate Temp. (°C)	Growth Rate (nm/s)	Researchers
$\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4 + \text{O}_2$	227 - 727	0.014 - 2.78	Yokozawa et al. ³⁾
$\text{TiCl}_4 + \text{O}_2$	400 - 1047	0.003 - 1.17	Ghoshtagore ⁴⁾
$\text{TiCl}_4 + \text{H}_2\text{O}$	100 - 900	1.33 - 6.83	Hayashi et al. ¹⁰⁾
$\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 + \text{O}_2$	445 - 565	0.033 - 4.17	Takahashi et al. ¹³⁾
$\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$	250 - 650	2.4 - 39.6	This work

force として熱泳動効果を利用したものが PPCVD (Particle-Precipitation Aided Chemical Vapor Deposition) である (図 1 参照)。ここで、熱泳動とは温度勾配のある気相中に存在する微粒子の高温側から低温側への移動現象のことである。原理的には、気相中でブラウン運動している微粒子に高温側から衝突する媒質気体分子の与える運動量が低温側から衝突する分子よりも大きいために起こる。Waldmann によれば¹⁸⁾、粒径が小さい場合の粒子の熱泳動速度は次式で与えられる。

$$V_{th} = \frac{3}{4(1+\pi\alpha_m/8)} \cdot \frac{\nu}{T} \cdot \frac{dT}{dX} \quad (1)$$

ここで α_m は気体と粒子の衝突時の運動量交換効果に関する値で、 $\alpha_m=0.89\sim 1.0$ 、 ν は媒質気体の動粘度である。上式から明らかなように熱泳動速度は粒径に依存せず、温度勾配に比例する。図 2 に TiO_2 粒子が $500^\circ C$ 、1 気圧の He 中に存在した場合の熱泳動速度を示す。 $dT/dX=10^4 K/m$ のときに V_{th} は mm/s のオーダーであり、CVD 装置内における気流の速度や、粒子の発生領域などの制御によって十分実用的となり得る値である。これに対して、重力沈降速度 (V_{ts})、拡散速度 (V_d) は粒径の関数となり、実際に気相中に存在する微粒子 ($d_p=10^{-9}\sim 10^{-6} m$) に対しては有効でないことが分かる。又、仮に流れに対して基板を垂直に置き、粒子を吹き付けるこ

Fig. 1. The schematic representation of film growth mechanism in PPCVD.

Fig. 2. The particle diameter dependence of stopping distance and various moving velocities. S_a : Stopping distance, V_{th} : Thermophoretic velocity, V_d : Diffusive velocity, V_{ts} : Terminal settling velocity.

とを試みたとしても、微粒子は気体に同伴されて下流へ流れてしまう。例えば線速度 1 m/s で気流に同伴されて移動していた微粒子が、慣性によって進む距離 (停止距離, S_d) は図 2 に示したように μm のオーダーでしかない。したがって、基板に粒子を捕集する原動力としては、重力、慣性力などは有効でなく、また、拡散もごく小粒径の粒子に対する以外は効果的でないため、熱泳動を利用する必要がある。

実際に図 1 に示したように粒子が基板に堆積し、膜を構成するために必要な条件は、下記の 3 点と考えられる。

(1) 気相濃度、温度は十分に高く、微粒子生成が起こり得ること。

(2) 基板温度は気相温度よりも低く、発生した微粒子が熱泳動により基板上に堆積し得ること。

このとき、粒子は拡散によっても基板に運ばれ、その速度は図 2 に示したように、粒径が小さい程大きくなるが、基板側の温度が気相よりも低いために熱泳動効果は拡散を妨げる事はない。したがって温度勾配が小さく、粒径が小さい場合には超微粒子の拡散沈着が主となり、温度勾配が大きい場合には熱泳動が主に働いて基板に微粒子を堆積させる。

(3) 基板温度、気相原料濃度は適度に高く、堆積した微粒子層内での密化反応が進行し、超微粒子間の空隙が埋められること。あるいは、少なくとも微粒子間が相互に連続化すること。

第 3 の条件が満足されるためには、気相中には微粒子と未反応原料が適度に共存することが必要である。通常の管型反応器を考えれば、図 3 に示したように原料導入部、即ち反応器の上流側では粒子への転化率はまだ低く、原料濃度は高いが、下流側に移動するにつれ、反応が進行し、ついには粒子のみ存在するようになる。従って、PPCVD によって成膜をするためには、実際の反応器内において図 3 に示した PPCVD 可能範囲に相当する位置に基板を設置することが重要である。

3. 実験

本実験で使用した反応装置は図 4 に示したように二重

Fig. 3. The suitable particle and reactant concentration profiles for PPCVD.

Fig. 4. The schematic representation and temperature distribution of the experimental apparatus.

Table 2. The experimental condition.

Inner tube temp.	300 - 700 °C
Outer tube temp.	250 - 650 °C
TTIP conc.	0.3 - 1.9 %
He flow rate	1.0 l/min

管構造をもつガラス製のものである。外管の内径にほぼ等しい外径を持つガラス管を短くリング状に切ったものを基板として挿入してある。内管の内部と外管の外側にヒーターが設置してあり、この二つのヒーターの温度を別個に制御することにより、図に示したように急激な温度勾配を形成する。内管とリング状基板の間隙 (4 mm) を原料ガスが流れ、生成した微粒子は熱泳動によってリング状基板の内面に堆積する。従って、図3に示したような原料ガス濃度、粒子濃度分布が形成され、いずれかのリング内面においてPPCVDにより膜が形成されるものと期待した。

原料のTTIPはHeにより反応器に同伴され、熱分解によりTiO₂を生成する。総括の反応式は次式に従うことが確認されている¹⁹⁾。

反応の副生成物であるC₃H₆の濃度をガスクロで定量することによって、反応率を計算することが可能である。反応操作条件を表2に示したが、この条件内では出口における反応率は、ほぼ総ての場合に100%であった。また、各リング状基板の反応前後の重量増加を測定することによって、反応器内でのTiO₂析出分布と総析出量を求めた。得られたTiO₂の形状は走査型電子顕微鏡 (SEM, 日本電子, JSM-840) により観察し、結晶構造はX線回折装置 (理学電機, RAD-B) により同定した。膜厚の測定はSEMによった。

4. 実験結果

4.1 TiO₂の析出分布

TTIP濃度1.0%, He流量1 l/minの条件で、内管と外管の温度差を50°Cに保ち (熱泳動速度が5 mm/s程度になる)、内管の温度を300°, 350°, 400°Cに変化さ

Fig. 5. The TiO₂ deposition rate profiles in the reactor under the experimental conditions of TTIP concentration: 1%, He flow rate: 1.0 l/min, and the inner tube temperature, O: 400°C, Δ: 350°C, □: 300°C.

Fig. 6. The schematic representation of TiO₂ deposition rate profiles in the reactor.

せて反応を行った。このときの反応器内のガラスリング上のTiO₂析出速度分布を図5に示す。横軸に示した滞留時間は各リング状基板へ気体の流れが到達するのに必要な時間を示している。図6に析出状況を模式的に示したが、原料導入部に近いところで不均一反応と粒子堆積による鋭いピークと下流側に粒子のみの堆積した結果によるブロードなピークが見られる。TiO₂膜は上流側の鋭いピークに相当するリング上基板の内面に形成された。また、熱泳動が効果的に働くため、反応器出口への粒子の流出はほとんどみられなかった。反応温度の上昇に伴い析出量の多い部分が上流側に移動するのは、反応速度の増大により、短い時間で反応が完結し、より上流側で膜を形成するためであると考えられる。さらに内管温度を500°, 600°, 700°Cまで上げると最大析出部は導入口近傍にさらに近づく。ただし、内管温度700°Cにおいては膜の形成が行われず、微粒子堆積層のみが得られた。これは、反応が入り口近傍において極めて瞬間的に完了し、粒子堆積位置には未反応原料が存在しなかったためであると考えられる。さらに、原料濃度0.3, 1.9%の場合についても同様に温度差を50°Cに固定し、内管温度300°~700°Cの範囲で検討したが、図5と同じ

傾向を示した。700°Cにおいて、膜はいずれの濃度においても形成されなかった。

4.2 TiO₂の形状

次に、得られたTiO₂膜の断面のSEM像を図7に示

す。内管温度400°C以下において作製された膜の断面はどの温度においても図7(a)のような構造を示した。即ち、基板側から気相側にかけて密な膜となっており、気相側の表面近傍では微粒子の堆積層が見られる。この

Fig.7. Scanning electron micrographs of deposited TiO₂ films and particles produced at (a) the inner tube temperature of 400°C and TTIP concentration of 1.0%, (b) 500°C and 1.0%, (c) 500°C and 1.0%, (d) 350°C and 1.0%, and (e) 500°C and 0.3%.

部分を拡大してみると、粒径が気相側で $0.2 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 程度から基板側に近付くにつれ増大し、ついには連続した密な膜となっていることが分かる。これは、この膜が著者らが初期に意図した反応機構（図1）にしたがって形成されたことを示していると考えられる。一方、内管の温度が 500°C 以上のときには、図7(b), (c) に示したように柱状組織、あるいは超微粒子が分散した構造を持つ密な膜となっている。柱状組織を持つ膜の生成機構は明らかではないが、基板温度が DTA により測定した非晶質 TiO_2 の結晶化転移点 (380°C) よりも高いために、非晶質あるいは結晶構造の完全でない気相より沈着する微粒子が、結晶化する時点で、成長方向の異方性が影響して柱状組織を形成したものと推測している。

また、膜が形成された位置よりも下流側では図7(d), (e) に示したように微粒子の堆積層が形成された。図7(d) のように反応速度が遅い条件では下流側にも未反応原料が供給されるため、粒子に成長した痕跡が認められ、粒度分布が大きく、いびつな形状のものを含む粒子群となっている。一方、反応温度が高い場合には未反応原料の下流での濃度が低いいため、図7(e) のように気相で生成した細かな均一粒径をもつ微粒子の堆積層が得られている。図7(d) は図3に示した PPCVD 適用可能範囲の境界領域での堆積物に相当し、図7(e) は適用範囲よりも下流側での堆積物に相当すると考えられる。すなわち、ここで報告する実験結果は、提案した PPCVD の機構に基づいて理解し得るものである。

4.3 TiO_2 膜の結晶構造

内管温度 400°C 以下の条件で作製された膜はすべて図8a) に示すようなアモルファス構造を持つ。一方、 500°C 以上では図8b), c) に示したように、(200) または (220) 面に配向したアナターゼ型の結晶質膜であった。同一の実験において得られたものでも、析出した場所によって配向性が異なる場合もあり、いまだ実験条件と配向性との対応は明らかではないが、(200) 面に配向する場合には、より強い配向性を示す。また、 TiO_2 は他にルチル型、ブルッカイト型の結晶構造も持つが、行った条件内ではアナターゼ型のみが観測された。

4.4 成膜速度

SEM により観測した膜厚の操作条件に対する依存性を検討した。膜厚は反応器内での析出場所によってばらつきが大きいため、いくつかの試料を作製して観察し、平均値を取ることで代表値とした。その結果を表3にまとめて示す。反応温度に対する依存性は大きくはなく、原料濃度にはほぼ1次に比例することが分かった。また、実験を行った範囲での最高成膜速度はおよそ $30 \sim 40 \text{ nm/s}$ 程度であった。これは、通常の CVD と比較して数倍から数十倍高速になっている。

5. 考 察

5.1 通常の CVD との比較

通常の CVD 装置との比較を行い、熱泳動がどの程度反応に寄与しているかを検討するために温度差がない条件での反応を行った。その結果、内管上、リング上ともにウイスキー状の TiO_2 が無数析出し、滑らかな膜は得られなかった。また、本実験装置では内管の表面を通常

Fig. 8. The X-ray diffraction patterns of TiO_2 films produced at a) the inner tube temperature below 400°C and b), c) above 500°C (Rad. Cu $K\alpha$).

Table 3. The averaged TiO_2 film growth rates and their maximum and minimum value which are cited in parentheses.

Inner tube temp. ($^\circ\text{C}$)	TTIP conc.		
	0.3 %	1.0 %	1.9 %
600		20.1 (9.5-22.8)	39.6 (27.4-47.7)
500	8.2 (7.2-8.8)	5.6 (4.9-6.6)	26.6 (12.4-34.8)
400	7.7 (7.3-8.0)	24.6 (16.7-28.6)	26.7 (21.1-32.7)
350	7.9 (5.1-10.6)	14.6 (4.6-20.8)	19.6 (12.5-37.0)
300	2.4 (2.4-2.7)	10.9 (5.9-15.1)	17.0 (6.5-24.8)

* The unit of growth rate is nm/s .

の CVD (特に基板加熱型 CVD) における基板と見なすこともできるが、温度勾配が存在するときには内管表面へ析出する TiO_2 の量は低温側のリング状基板内面への析出量にくらべて非常に少ない。このことは、通常の CVD では熱泳動が逆方向に働いて成膜速度を低くしていることを示すものと考えられる。また、PPCVD においては膜成長の核となるものを無数供給しているため、ウイスキーなどの生成が抑えられ、滑らかな膜を得やすいものと考えている。

5.2 結晶質膜の配向性、結晶構造

500°C 以上の条件で合成された膜はいずれも配向した構造を持つアナターゼ型であったが、配向面と実験条件の対応は明らかとはならなかった。高橋ら¹⁶⁾は原料の違いによって得られる TiO_2 膜の結晶形態が異なることを報告しており、これによると TTIP を出発物質とした場合には、反応条件によらずアナターゼ型になる。これは本実験結果と一致する。ただし、基板として表面を酸化処理によってルチル膜としたチタン板を使用したときにはルチル膜が成長するとされており、基板の影響は今後検討すべき点と思われる。

6. 結 言

超微粒子の熱泳動効果を利用した超微粒子沈着 CVD を考案し、この方法により通常の数十倍の速度で TiO_2 膜を合成することに成功した。

文 献

- 1) K.J. Sladek, *J. Electrochem. Soc.*, **118**, 654-57 (1971).
- 2) A.E. Feuersanger, *Proc. IEEE*, **52**, 1463-65 (1964).
- 3) M. Yokozawa, H. Iwasa and I. Teramoto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **7**, 96-97 (1968).
- 4) R.N. Ghoshtagore, *J. Electrochem. Soc.*, **117**, 529-34 (1970).
- 5) R.N. Ghoshtagore and A.J. Noreika, *J. Electrochem. Soc.*, **117**, 1310-14 (1970).
- 6) C.C. Wang, K.H. Zaininger and M.T. Duffy, *RCA Review*, **31**, 728-41 (1970).
- 7) E.T. Fitzgibbons, K.J. Sladek and W.H. Hartwing, *J. Electrochem. Soc.*, **119**, 735-39 (1972).
- 8) M. Balog, M. Schieber, S. Patai and M. Michman, *J. Crystal Growth*, **17**, 298-301 (1972).
- 9) K.L. Hardee and A.J. Bard, *J. Electrochem. Soc.*, **122**, 739-42 (1975).
- 10) S. Hayashi and T. Hirai, *J. Crystal Growth*, **36**, 157-64 (1976).
- 11) S. Hayashi and T. Hirai, *J. Crystal Growth*, **41**, 41-44 (1977).
- 12) H.J. Hovel, *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 983-85 (1978).
- 13) Y. Takahashi, K. Tsuda, K. Sugiyama, H. Minoura, D. Makino and M. Tsuiki, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **77**, 1051-57 (1981).
- 14) S. Hayashi and T. Hirai, *J. Crystal Growth*, **52**, 269-73 (1981).
- 15) K.S. Yeung and Y.W. Lam, *Thin Solid Films*, **109**, 169-78 (1983).
- 16) 高橋康隆, 若山 聡, 小木曾昭文, 杉山幸三, 金属表面技術, **35**, 584-89 (1984).
- 17) Y. Shimogaki and H. Komiyama, *Chem. Lett.*, **1986**, 661-62 (1986).
- 18) 高橋幹二, “基礎エアロゾル工学”, 養賢堂 (1982) p.41-70.
- 19) 金井貴詩, 小宮山 宏, 井上博愛, 化学工学論文集, **11**, 317-23 (1985).