

## 減圧沸騰噴霧を用いた CVD 新気化供給法の構築

## CVD New Evaporation Supply Method by Flashing Spray

千田 二郎, (Jiro SENDA) 同志社大学 (Doshisha Univ.)	三好 一也, (Kazuya MIYOSHI) 同志社大学 (Doshisha Univ.)	矢川 雄一, (Yuichi YAKAWA) (株)クボタ (Kubota Corp.)
石田 耕三, (Kozo ISHIDA) (株)堀場製作所 (Horiba, Ltd.)	松田 耕一郎, (Koichiro MATSUDA) (株)堀場製作所 (Horiba, Ltd.)	清水 哲夫 (Tetsuo SHIMIZU) (株)エステック (STEC Inc.)

In this study, the flashing spray in the chamber was applied to chemical vapor deposition (CVD) in case of the direct supply of the vaporized material for the realization of its adhesion on the substrate surface. However, saturated vapor pressure of the liquid material such as tetraethyl orthosilicate (TEOS), from which SiO<sub>2</sub> films prepared, is generally low. Therefore, we proposed the application of the mixture of TEOS and n-Pentane in order to promote spray atomization and evaporation due to the effect of the flash boiling phenomenon during injection. The patterns of flashing spray were investigated by shadowgraph photography and Schlieren photography. The characteristics of the spray evaporation were observed by the laser induced fluorescence (LIF) method and the Mie scattering measurement, and statistical-thermodynamics entropy was used in order to consider the homogeneous distribution of the vapor concentration. Furthermore, the vapor concentration was measured semi-quantitatively by applying Lambert-Beer's law to the fluorescence intensity of the vapor phase. As a result, the radial gradient of the vapor concentration is confirmed and the high concentration vapor, which is formed around the droplets, turns to the homogeneous concentration distribution with diffusing to surrounding gas in case of the flash boiling region.

*Key words:* CVD, Flashing Spray, Evaporation, LIF Method, TEOS, Two-Phase Region, Statistical-Thermodynamics Entropy, Lambert-Beer's Law, Pintle Type Injector, Homogeneous Distribution

## 1. 緒言

半導体の薄膜形成プロセスには CVD (Chemical Vapor Deposition) 法が基幹技術となっている。CVD 法は他の膜形成法に比べ表面段差被膜性に優れ、組成制御性・再現性・生産性も高く、多くの半導体膜や絶縁

膜の形成に利用されている。近年、同世代の LSI チップの取得数を増加するため、直径 300mm 程度の大口径ウエハの開発が進められ<sup>(1)</sup>、さらなる膜質の改善、薄膜化および均一性(面内 1%以下の膜厚精度)の向上が求められている。そこで、図 1 に示す枚葉式 CVD 装置がより精密な成膜のために発展している<sup>(2)</sup>。これはウエハを 1 枚ずつ成膜する装置で、反応室内で原料ガスを基板上面へシャワー状に噴出させる。この場合、

原稿受付：平成 15 年 2 月 28 日

ガス濃度分布を均一に形成させることが重要である。

CVD 成膜材料に関しては、室温大気圧場で液体、気体、固体の材料が用いられるが、材料の高純度化および保管や安全性の確保が容易であることより液体材料が多く使用されている<sup>(3)</sup>。また、SiO<sub>2</sub> 絶縁膜を形成する TEOS(Tetraethyl Orthosilicate:Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>, 沸点 441K) は、膜形成時に流動性をもつことが報告されており<sup>(4,5)</sup>、このような膜堆積時の有利性も前述の理由に挙げられる。

CVD 法では、液体材料は気化後、気相状態の保持のために温度調整されたラインを通して、反応室まで輸送される。しかし、気化温度と分解温度が近接する材料も多く、気化部およびその後側の輸送ラインでの熱分解や、内部に残る僅かな残渣が成膜不良の原因となる。そのため、頻繁に配管および気化器を交換・洗浄する必要がある。これらの改善のために、気化器を反応室上部に取り付け、材料を基板へ直接噴射し、完全気化させて成膜を行なう方法が有効であると考えられる。

本研究では、上述の方法を実現するため、減圧沸騰噴霧を用いた直接噴霧による気化供給法を技術的概念として提案する。ここで、一般に成膜用溶液は飽和蒸気圧が低く TEOS も例外ではない。そこで、高沸点材料と低沸点材料の混合溶液を前述のコンセプトに適用し、減圧沸騰現象による噴霧の微粒化および蒸発過程の物理的制御<sup>(6,7)</sup>と、成膜過程の化学的制御の可能性を模索し、新しい成膜材料設計コンセプトを提案する。図 2 にその概要を示す。すなわち、TEOS と n-Pentane(沸点 309K)を混合溶液化することにより、二相領域が形成され、飽和蒸気圧曲線が低温・高圧側にシフトするため、TEOS の低沸点化による急速蒸気が達成できると推測する。それによって急速蒸発噴霧を形成させ、広域に分散する希薄で均一な TEOS の蒸気相を得ようとするものである。

本研究はこの手法の実現を目的として、減圧沸騰噴霧の実験的解析を行なった

## 2. 減圧沸騰噴霧を利用した CVD 成膜に関する新気化供給法

均一膜形成には、空間的に濃度が非常に均一なガス供給が要求される<sup>(8,9)</sup>。以下にコンセプトをまとめる。

- (1) 減圧沸騰噴霧による噴霧蒸気の広域分散<sup>(10)</sup>を利用する均一な蒸気濃度分布の形成
- (2) n-Pentane 混合による二相領域の形成にともなう TEOS の低沸点化および急速蒸気化

(3) 正確な流量制御が可能な噴霧器を用いた間欠噴霧による TEOS の高効率利用

とくに、(1)(2)が可能ならば、減圧沸騰噴霧を用いた CVD 成膜に関する新気化供給法の実現が可能であると推測される。

以上の観点から、本研究では第一段階として(1)の可能性を評価するため、代替材料として n-Pentane を用いて、LIF(Laser Induced Fluorescence)法と Mie 散乱光撮影の同時計測で噴霧横断面の準定量的な濃度分布を測定し、空間的な蒸気濃度分布とその均一性を追求した。また、シャドウグラフ撮影を用いてピントル型噴射弁とスワール噴射弁の比較を行なった。

次に第二段階として、(2)に示す TEOS-n-Pentane 溶液系の臨界点軌跡および二相領域の算定を気液平衡推算により行ない、シュリーレン撮影を用いて噴霧の巨視的構造を明らかにした。また、LIF 法と Mie 散乱光撮影の同時計測により蒸気濃度分布を測定し、TEOS の蒸発過程および噴霧蒸気の空間的な均一性に関する実験的解析を行なった。

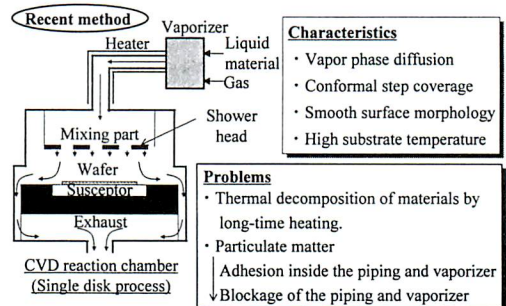


Fig.1 Schematic diagram of CVD reactor for single wafer processing

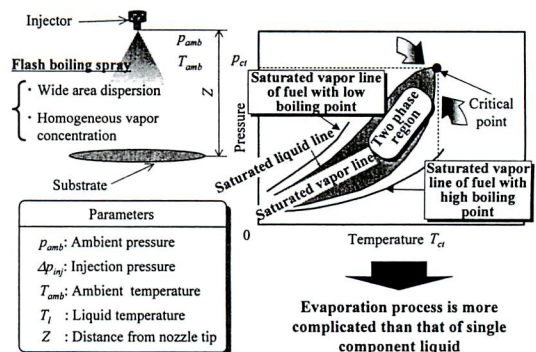


Fig.2 Conceptual image and parameters in this study



### 3. 減圧沸騰噴霧の挙動解析および蒸気濃度分布の測定

#### 3.1 実験条件および実験方法

##### 3.1.1 噴霧装置の選定

本章では噴射装置として電子制御式のピントル型噴射弁を用いた。その結果を考慮し、スワール噴射弁を用いた実験も行なった。図3に両ノズルの概略を示す。以下、最初にピントル型噴射弁を選定した理由を示す。

- ・高速応答が可能で、噴射切れがよい。
- ・噴射圧による正確な噴射量の制御が可能である。
- ・ピントル部による液膜分裂が、液柱分裂と比べて噴霧の広がりや微粒化を良好にする。

##### 3.1.2 実験装置

図4に本章で用いた実験装置の概略を示す。真空容器の上部に液体噴射装置を配置し、真下に噴射する形式である。真空容器には3つの側面に噴霧観測用の合成石英製窓板(φ100mm)を設置し、底面にも同様の窓を設け、噴霧の横断面の観測も可能である。容器内形状はφ160mm、高さ180mmの円柱である。容器内は真空ポンプ(島津製作所:排気速度 150l/min,400W)を用いて排気され、容器内圧力は半導体圧力センサ(東京航空計器:TP-618A 計測範囲 0~106.7kPa)で測定される。

##### 3.1.3 代替材料の選定

減圧沸騰噴霧の噴霧特性は、液体の性状の相違にかかわらず、大略的に液体の飽和蒸気圧  $p_{st}$  と雰囲気圧力  $p_{amb}$  の差により整理できる<sup>(11)</sup>。これを考慮し、本章では実際の成膜用溶液ではなく代替試料として n-Pentane(沸点 309K)を用いた。なお、LIF 計測時には蛍光剤として Acetone(沸点 330K)を 5vol% の割合で混合させた。

##### 3.1.4 実験条件

表1に本章の実験条件をまとめる。本研究では、減

圧度  $p_{bv}$  に関する容器内部の雰囲気圧力  $p_{amb}$  を主な変数に設定した。図5に単一成分に関して減圧沸騰噴霧が生じるプロセスを示す。減圧沸騰噴霧とは、液体の飽和蒸気圧以下まで減圧した  $p_{amb}$  に噴射することで生じる現象である。

噴霧横断面に関する実験では、噴孔からの噴霧軸方向距離  $Z$  を変化させた。各実験において噴射量は 0.013g で一定とした。

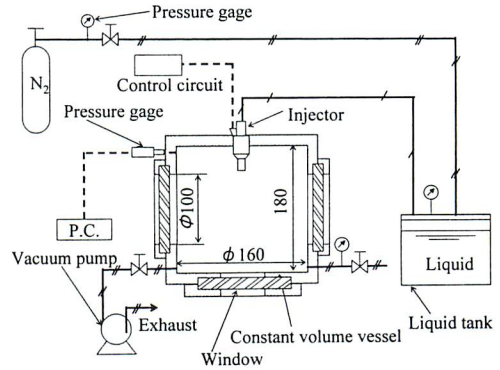
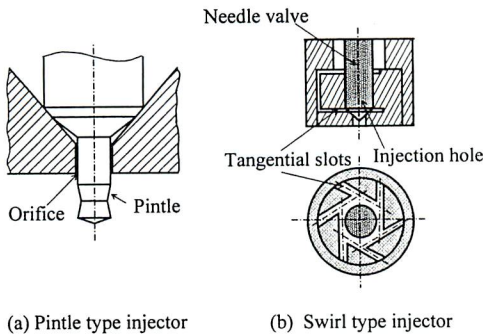


Fig.4 Schematic diagram of injection system and experiment apparatus

Table1 Experimental conditions

	Shadowgraph photography	LIF
Injection period $t_{inj}$ [ms]	10.0 14.0 (swirl)	7.6
Injection quantity $Q$ [g]	0.013	0.013
Injection pressure drop [kPa]	100	160
Ambient pressure $p_{amb}$ [kPa]	5-100	5-100
Ambient temperature $T_{amb}$ [K]	293	293
Liquid temperature $T$ [K]	293	293
Axial distance from nozzle outlet $Z$ [mm]	40-80	40-80



(a) Pintle type injector (b) Swirl type injector  
Fig.3 Detail of pintle type injector and swirl injector

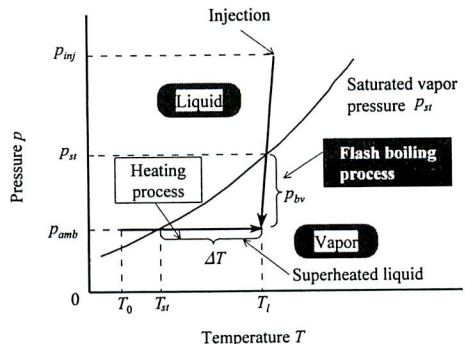


Fig.5 Schematic diagram of flash boiling process

### 3.2 シャドウグラフ撮影による減圧沸騰噴霧の測定

#### 3.2.1 シャドウグラフ撮影の光学系

減圧沸騰噴霧中の空間的な蒸気濃度分布を巨視的に把握するため、高速度 VTR(Kodak EKTAPROHS motion Analyzer, Model4540)によるシャドウグラフ撮影を行った。図 6 は撮影光学系の概略である。キセノンランプを光源とし、凹面鏡(東京電気特器,  $f=1500\text{mm}$ )により平行光を作る。容器内を透過した光は密度の非一様性により屈折し、二枚目の凹面鏡により集光された後、高速度 VTR によって撮影速度 4500f.p.s.で撮影される

#### 3.2.2 時系列撮影結果

図 7 にピントル型噴射弁による減圧沸騰噴霧の時系列変化を示す。噴射開始から情報検知時刻までの時間  $t$  を噴射期間  $t_{inj}$  で除した無次元時間で示した。

$p_{amb}=50\text{kPa}$  では、噴霧の広がり半径方向へ 15mm 程度である。しかし 5kPa では、激しい減圧沸騰のため噴霧は噴孔付近で大きく広がる。また噴出と同時に著しい蒸発が生じ、目測できないほどの蒸気の均一化が生じる。

### 3.3 噴霧横断面の均一性と蒸気濃度分布の評価

#### 3.3.1 LIF 法の原理と光学系

噴霧横断面の蒸気濃度分布を得るために、LIF 計測と Mie 散乱光撮影による同時分離可視化計測を行った。図 8 にこの二つの計測法の光学系概略を示す。励起光源は、Nd:YAG レーザの第 4 高調波 266nm である。励起光は幅 70mm 厚さ 1.0mm のシート状とし、噴霧にたいして水平に入射される。レーザ強度は 50mJ/pulse, 計測位置は  $Z=40\text{mm}$  より下方とした。検出光はダイクロックミラー(反射波長 355nm 以下, 90%反射)により分光される。励起波長 266nm にたいする蛍光スペクトル測定の結果、430nm を中心とする半値幅約 100nm

の広範囲に広がる蛍光スペクトルが得られた。よって、266nm の弾性散乱光は噴霧液相からの Mie 散乱光とし、また 355nm 以上は噴霧蒸気相および液相からの蛍光として用いた。光干渉フィルタには、Mie 散乱光用に透過中心波長 265.7nm, 半値幅 16.7nm, 蛍光用には 300nm 以下を透過させない熱線吸収フィルタを用いた。撮影にはイメージンテンシファイア付き CCD カメラを使用した。この光学系により蛍光を 355nm 以上、また Mie 散乱光を 266nm の波長として分光し、画像処理によって気液分離が可能となる。

#### 3.3.2 標準偏差の概念

蒸気濃度の均一性を単純・明瞭化するために、単一数值評価を行なった。画像を 0-255 の輝度値に変換し、その標準偏差  $S_a$  によって蒸気濃度の分散を示す指標とした。式(1)にこの定義式を示す。

$$S_a = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (I(i) - \bar{I})^2}{n}} \quad (1)$$

ただし、 $I(i)$ : 輝度値

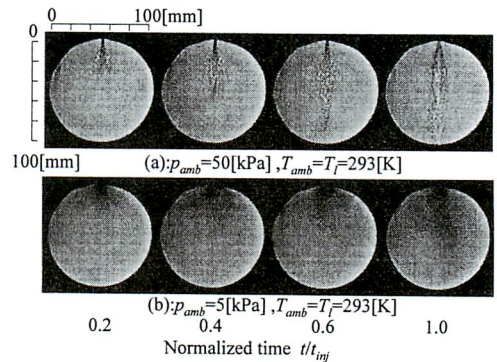


Fig.7 Spray patterns taken by shadowgraph photography in case of pintle type injector

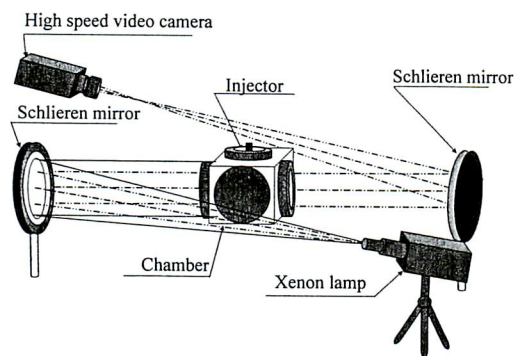


Fig.6 Optical system for shadowgraph photography

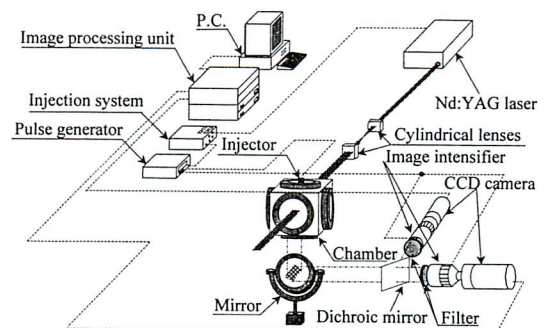


Fig.8 Optical system for LIF and Mie scattering methods



$\bar{I}$  : 輝度値の面積平均

$n$  : 輝度値の総数

### 3.3.3 統計力学的エントロピの概念

統計力学的なエントロピ概念に基づく画像処理法<sup>(12,13)</sup>を用いて、気液相混合状態に関する均一性を評価した。このエントロピは状態の確率を表わし、粒子の拡散が進行するにつれて増大する傾向をもつ。本研究では、全粒子が画像全体に均一に分散した状態のエントロピを1、メッシュ内の粒子数が最大輝度値に相当する上限値となるように最も凝集した状態のエントロピを0となるように正規化した。式(2)に無次元エントロピ  $S$  の定義式を示す。なお、メッシュを画像のピクセル単位とした。

$$S = \frac{I_{it} \cdot \ln(I_{max}) - \sum \{I(i) \cdot \ln(I(i))\}}{I_{it} \cdot \{\ln(M) - \ln(I_{it}) + \ln(I_{max})\}} \quad (2)$$

ただし、 $I_{max}$  : 最大輝度値、

$I_{it} = \sum I(i)$  : 全メッシュの輝度和

$M$  : メッシュ数

### 3.3.4 準定量的な蒸気濃度分布の評価法

空間的な蒸気濃度分布をより明確に評価するために、準定量的な濃度の算出を試みた。既知の蒸気濃度と蛍光強度の関係を検定実験により求め、Lambert-Beerの法則を得られた画像に適用することで濃度を算出した<sup>(14)</sup>。この算出に必要なモル吸光係数は、 $p_{amb}=5\text{kPa}$ の条件で検定実験を行なった結果、 $0.02828\text{m}^3/(\text{mol} \cdot \text{m})$ となった。蛍光の消光による影響は、濃度消光については加味したが、室温下での実験であるため、温度消光の影響は無視した。

### 3.3.5 噴霧横断面の測定結果

本節での画像処理では、各画像での液相と蒸気相が混在する領域を除いた。図9に噴霧軸方向距離にたいする噴射終了直後の噴霧横断面のLIF法の結果を示す。 $p_{amb}=50\text{kPa}$ では、 $Z=80\text{mm}$ において多くの液相領域が分散するが、他の位置では中心部分に多くの塊状の液相部分が存在する。 $5\text{kPa}$ の場合、 $Z$ が短くなるほどわずかな液相の存在や、濃い蒸気領域が中心部分に確認される。ピントル型噴射弁では一般に中空円錐状の噴霧形状を呈するため、横断面形状では周縁部に液相および蒸気密度の濃い領域が存在すると考えられる。しかし、前述の結果から減圧沸騰が生じるとその傾向は見られず、断面中心部分に液相や濃い蒸気が集まって存在することが確認された。これは減圧沸騰の効果により、液体が激しく蒸発し、噴孔付近での液膜形成が不十分になるためと推測される。

### 3.3.6 統計力学的エントロピ解析による均一性評価

図10に噴射終了直後において、 $p_{amb}$ と $Z$ を変化させた場合のエントロピ解析結果を示す。 $50, 100\text{kPa}$ の条件では、エントロピ $S$ は0.6付近で、それ程変動しない。これは蒸発による劇的な状態変化がそれほど生じないことを示唆する。一方、 $10, 20\text{kPa}$ の場合は、 $S$ は $Z$ にしたがって増加するが、 $40\text{mm}$ の位置では $50, 100\text{kPa}$ の場合よりも均一性が悪い。これは、この付近

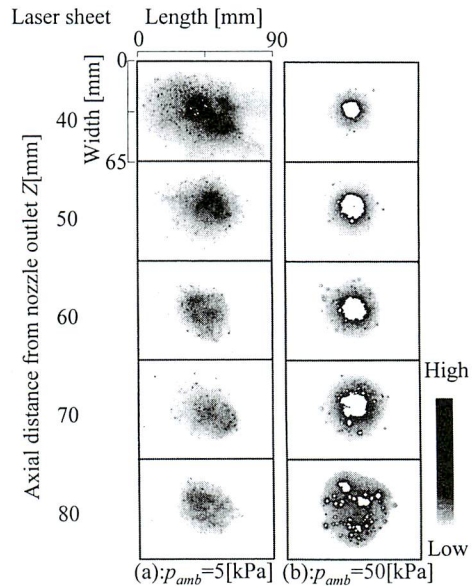


Fig.9 Vapor distributions against axial distance from nozzle outlet

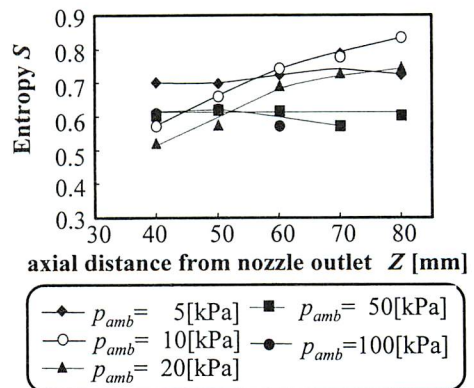


Fig.10 Relation between statistical thermodynamics entropy and axial distance from nozzle outlet

では微小液滴が多数存在して輝度値にばらつきが生じるためであると考えられる。しかし、 $Z$ が増加するにつれて、蒸発が進み均一性が増加する。5kPaでは $S$ が常に0.7付近にあり、他の条件と比較すると均一な状態である。

図11に、各 $Z$ に対する $S$ を平均化して算出した各 $p_{amb}$ の均一性の評価結果を示す。図には、噴射開始後の時間 $t=7.6, 11.1$ msの $S$ とその平均値を併記した。 $S$ の変動はいずれも同様の傾向を示す。また、5-100kPaへと $p_{amb}$ が増加するにつれて $S$ は低下する。したがって、減圧度が大きくなると噴霧が均一分散して均一性が優れるといえる。しかし、飽和蒸気圧付近の50kPaでは、 $S$ がその他の条件に比べて低い。これは飽和蒸気圧付近では、噴孔付近の液膜流が半径方向にほとんど広がらず、集束噴流となり微粒化が低下する<sup>(15)</sup>ことに起因すると考えられる。

### 3.3.7 準定量的な噴霧横断面の蒸気濃度分布の評価

蒸気だけの情報を明瞭化するため、準定量的な濃度を推算した。噴霧終了直後の $p_{amb}=5, 50$ kPaにおける濃度変換後の画像を図12に示す。なお、この手法ではレーザー光の液相散乱による影響は考慮していない。したがって、中心部分よりレーザー入射側半分の領域において推算を行なった。5kPaでは、全ての $Z$ において中心付近に $2-3$ mol/m<sup>3</sup>程度の領域が存在して、外周部には $1$ mol/m<sup>3</sup>程度の濃度領域が広域にわたっていることが確認される。すなわち、中心から半径方向への濃度勾配が存在する。

各 $Z$ において異なる濃度分散をもつ蒸気濃度の存在を調べ、 $p_{amb}=5, 20, 50$ kPaの場合について図13に示す。左縦軸は平均蒸気濃度 $C_{ave}$ とし、曲線で表わし、右縦軸は濃度分散を示す標準偏差 $S_a$ であり、棒グラフで表

わした。5kPaでは、 $C_{ave}$ はおおよそ $1$ mol/m<sup>3</sup>であり、 $Z$ にたいしてもそれほど変動はない。20kPaでは、40、

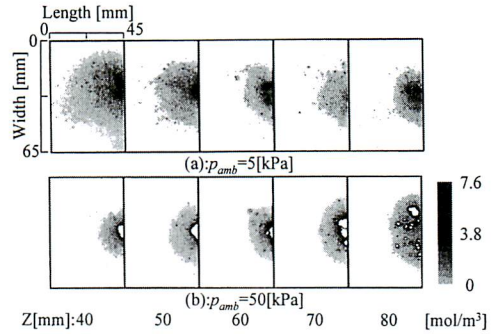
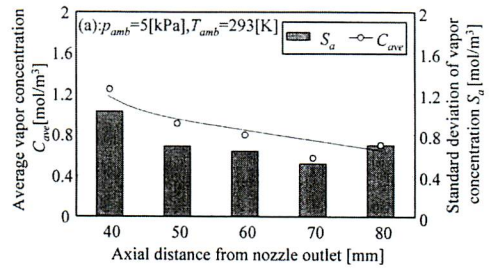
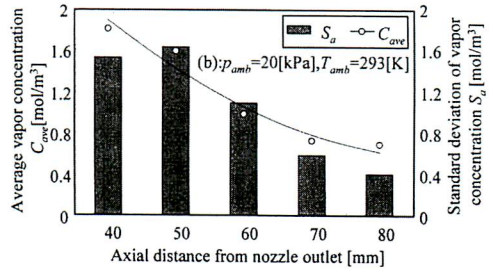


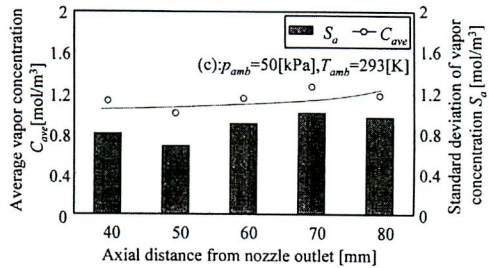
Fig.12 Distribution images of vapor pressure concentration ( $t=7.6$ [ms])



(a)  $p_{amb}=5$ kPa



(b)  $p_{amb}=20$ kPa



(c)  $p_{amb}=50$ kPa

Fig.13 Relation among average vapor concentration, its standard deviation and axial distance from nozzle outlet

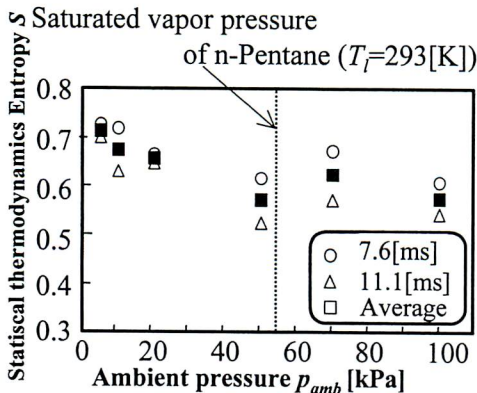


Fig.11 Relation between statistical thermodynamics



50mm でおよそ  $1.6\text{mol/m}^3$  であるが、下方に進むにつれて  $0.8\text{mol/m}^3$  程度まで低下する。これらより、20kPa では蒸気は噴霧中流域に多く存在し、噴霧下流域まで到達しないことが示唆され、噴霧軸方向の濃度勾配が存在することが考えられる。一方、5kPa では、平均蒸気濃度はわずかに低下するが、噴霧下流域まで比較的均一な濃度で到達する。

$S_a$  による濃度分散を検討すると、5kPa が最も分散が小さい。しかし、80mm で  $C_{ave}$  はおよそ  $0.7\text{mol/m}^3$  であることにたいして、 $S_a$  も平均濃度と同程度の  $0.7\text{mol/m}^3$  を示す。これより、中心から半径方向へ  $0.7\text{mol/m}^3$  程度の濃度分散が存在すると推測される。したがって、さらに均一性の向上を目指す必要がある。

### 3.3.8 ピントル型噴射弁についての総合考察

前節で得られた結果を本コンセプト実現の観点から吟味する。蒸気濃度は減圧度、噴孔からの距離  $Z$  が大きくなるほど均一化されるが、一方、噴霧横断面において、中心から周辺部にかけて濃度勾配が生じることが確認された。これは減圧沸騰領域でも噴霧軸方向への蒸気の貫通度が強いためであるといえる。そこで、均一化の増進と貫通度を低減させることを目指すには、噴霧にスワールを加える必要がある。その方法としては、噴霧する液体自身を旋回させる方法と、噴射後に別の旋回ガスを導入させる方法が考えられる。減圧沸騰噴霧と併用することを考慮すると、前者が容易であるので、液体自身を内部で旋回させるスワール噴射弁を適用することにする。

## 3.4 スワール噴射弁の本コンセプトへの適応性の評価

### 3.4.1 スワール噴射弁を用いる有用性

スワール噴射弁の一般的な有用性を以下に示す。

- ・噴霧特性の設定自由度が大きい
- ・比較的低圧でも微粒化が良い
- ・貫通度が抑制できる

過去の研究<sup>(16-18)</sup>では、本研究が対象とする減圧沸騰領域への適用例は見当たらない。本節では、スワール噴射弁による減圧沸騰噴霧の挙動解明に焦点を当てる。つまり、シャドウグラフ撮影を用い、ピントル型噴射弁の場合と比較した。

### 3.4.2 スワール噴射弁を用いた減圧沸騰噴霧の測定

噴霧の巨視的観察のためシャドウグラフ撮影を行った。光学系は図6と同様である。図14に撮影結果を示す。 $p_{amb}=50\text{kPa}$  では、噴孔から出た液体が円錐状

液膜を形成する。噴霧角はピントル型噴射弁と比較すると明らかに大きく広がる。これは、噴孔面において回転周速度と軸速度の合成方向に液体が飛び出すためである。一方、5kPa では、激しい減圧沸騰噴霧になるために、噴孔直下から急激な蒸発が生じる。噴霧蒸気の広がり、 $p_{amb}$  の低下によりさらに半径方向に大きくなり、噴孔近傍で最大となる。

図 15(a)(b)に両噴射弁にたいする噴霧軸方向の噴霧

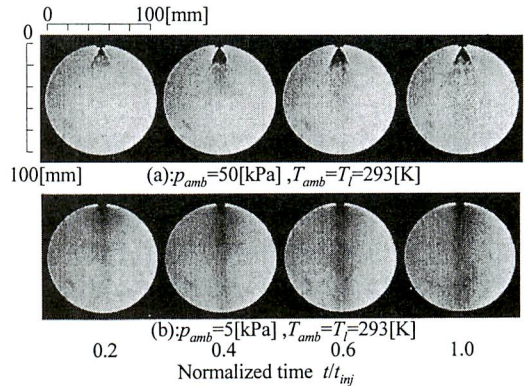
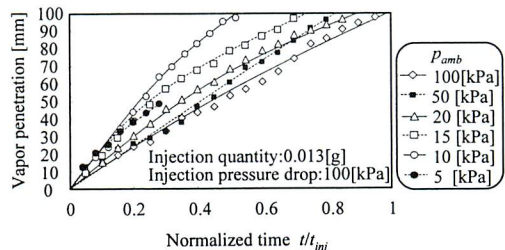
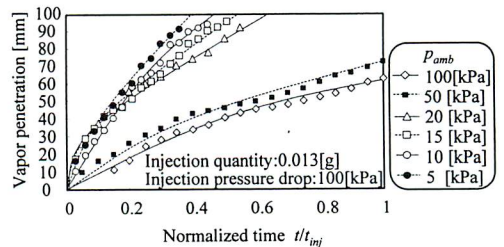


Fig.14 Spray patterns taken by shadowgraph photography in case of swirl injector



(a) pintle type injector



(b) swirl injector

Fig.15 Comparison of vapor penetration between spray injected through pintle type injector and that through swirl injector

蒸気の先端到達距離を示す. (a)の 5kPa の場合には, 目測することが困難なほど均一化されるために,  $t/t_{inj}$  が 0.3 以上で測定は行っていない. 先端到達距離は, 雰囲気気密度が低下するため  $p_{amb}$  の減少とともに伸びる. しかし, 減圧沸騰領域外の 50, 100kPa では明らかに到達距離増加の割合は低い. これは, 50, 100kPa では旋回による貫通度の抑制効果が表われるが, 減圧沸騰領域では液体の激しい蒸発によって旋回力が薄れ, この抑制効果が弱まることを示唆する. ピントル型噴射弁と比較しても, 50, 100kPa では先端到達距離は短く抑えられているが, 減圧沸騰領域では同様の伸びを示す. この理由として, 本研究では, ピントル型噴射弁との比較のために噴射圧を低く設定したことが考えられる. 低噴射圧では強い旋回力を得られないため, 将来的に高圧噴射を検討すべきである.

以上より, ピントル型噴射弁と同一の噴射圧の場合, スワール噴射弁の減圧沸騰噴霧の旋回力が弱まり, 貫通度の抑制効果が得られない可能性がある.

#### 4. 2 成分溶液の化学熱力学的解析

前章までは, 代替材料として n-Pentane を用いて減圧沸騰噴霧の微粒化・蒸気化過程に着眼して解析を進めた. しかし, TEOS は n-Pentane に比べ高沸点な材料であり, TEOS 単成分による減圧沸騰現象の実現は困難であると推測される.

そこで, 高沸点と低沸点材料の混合溶液を CVD 成膜の気化供給法に適用し, 減圧沸騰現象による噴霧微粒化と蒸発過程の物理的制御<sup>(6,7)</sup>と, 成膜過程の化学的制御の可能性を探索し, 新しい成膜材料設計コンセプトを提案する. つまり, TEOS(高沸点・低飽和蒸気圧)と n-Pentane (低沸点・高飽和蒸気圧)の混合溶液を減圧

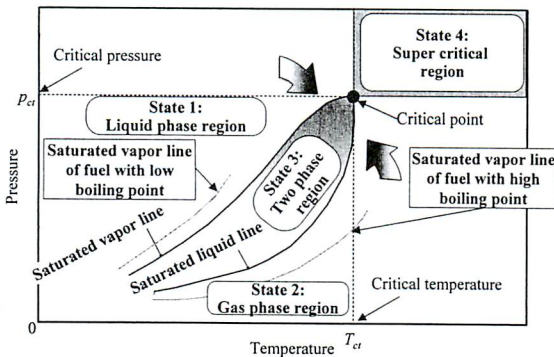


Fig.16 Phase change process in pressure-temperature diagram of 2-component solution

沸騰させ, それによって急速蒸発噴霧を形成させて広域に分散する希薄で均一な TEOS の蒸気相を得ようとするものである

#### 4. 1 2 成分溶液の飽和蒸気圧曲線

2 成分以上よりなる多成分系溶液においては, 図 16 に示す様に P-T 線図において飽和蒸気圧がある一定の幅を持つ二相領域を形成する. この二相領域内では, 各成分の液相と気相が圧力と温度によって規定される分率で混じり合って存在し, 気-液の二相を含んだ状態である. そして, 液体圧力が二相領域に達すれば低沸点成分が支配的な蒸気形成が生じ, 圧力が二相領域以下の低圧に達すれば, 双方の液体ともに減圧沸騰による急激な蒸気化が生じる.

#### 4. 2 二相領域の推算

修正 BWR 式<sup>(19)</sup>による TEOS-n-Pentane 溶液系での n-Pentane モル分率  $X_{C_5H_{12}}$  にたいする臨界軌跡と二相領域を図 17 に示す. 臨界凝縮温度  $T_{cr}$  は Chueh-Prausnitz 法<sup>(20)</sup>により, 臨界凝縮圧力  $p_{cr}$  は Kreglewski-Kay 法<sup>(21)</sup>によりそれぞれ推算した. 溶液内の  $X_{C_5H_{12}}$  の増加にともない二相領域は拡大し, 低温・高圧側にシフトする. また, それにともない溶液の  $T_{cr}$  が低下し,  $p_{cr}$  が上昇する. すなわち,  $X_{C_5H_{12}}$  の増加にしたがい TEOS は相対的に低沸点化され, 蒸発が容易な溶液に改質できる.

### 5. 2 成分系減圧沸騰噴霧による TEOS-n-Pentane 溶液系の噴霧蒸発特性の観察

#### 5. 1 実験条件および実験方法

##### 5. 1. 1 実験装置

図 18 に実験装置の概略を示す. 本装置は枚葉式 CVD 装置<sup>(22)</sup>を想定したもので, 真空容器の上部に液体

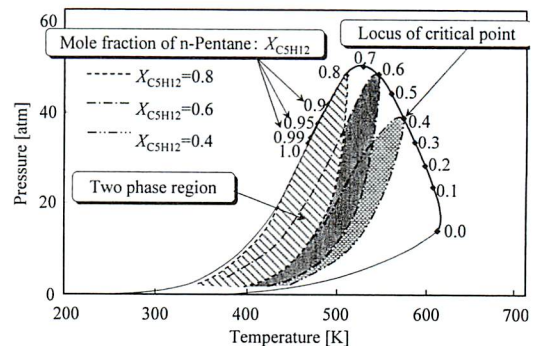


Fig.17 Effect of mole fraction on pressure-temperature diagram for TEOS-n-Pentane system



噴射装置を配置し、真下に設置した基板上面へ噴射する形式である。また、噴孔から噴霧軸方向の基板までの距離を400mmとした。真空容器には、3つの側面に噴霧観測用の合成石英製窓板を設置し、噴霧縦断面の光学計測が可能である。容器内形状は $\phi 300$ mm、高さ480mmの円柱である。容器内は真空ポンプ(Leybold製、排気速度1500l/min)を用いて排気され、容器内圧力は半導体圧力センサ(東京航空計器製、TP-618A 計測範囲0-106.7kPa)で測定される。また、本章では電子制御式のピントル型噴射弁を用いた。

### 5.1.2 成膜材料の選定

本章では、CVD用液体材料としてTEOSを用い、そこにn-Pentaneを混合したTEOS-n-Pentane溶解材料を使用した。表2にその諸物性を示す。なお、LIF計測時には1,2,4-Trimethyl-Benzene(沸点432K)をTEOSに蛍光剤として5vol%の割合で混合させた。

### 5.1.3 実験条件

本章の実験条件を表3に示す。雰囲気圧力 $p_{amb}$ を主な変数に設定し、n-Pentaneモル分率 $X_{C_5H_{12}}=0.0, 0.6$ および0.8とした。また、初期液体温度 $T=298$ K、雰囲気温度 $T_{amb}=298$ K、噴射差圧 $\Delta p_{inj}=120$ kPaで一定とした。なお本実験では、TEOSの蒸気化に着目するため、TEOSの噴射量 $Q_{TEOS}=2.25$ mgで一定とし、噴霧全体の噴射量 $Q_{inj}$ を各 $X_{C_5H_{12}}$ にたいして変化させた。

## 5.2 シュリーレン撮影によるTEOS-n-Pentane溶液噴霧の形状変化

### 5.2.1 シュリーレン撮影の光学系

減圧沸騰噴霧中における混合溶液の噴霧形状を巨視的に把握するため、シュリーレン撮影を行なった。

図19は撮影光学系の略図である。キセノンランプ(イトウ光研製、JP-HG)を光源とし、1枚目の凹面鏡(東京電気特器製、焦点距離1500mm)により平行光を作成させ、容器内を透過した光は密度の不均一性により屈折する。その後、2枚目の凹面鏡により集光され、焦点付近でピンホールを通過し、高速度VTR(Kodac製、

Table 2 Liquid properties

	TEOS	n-Pentane+TEOS		n-Pentane
		$X_{C_5H_{12}}=0.6$	$X_{C_5H_{12}}=0.8$	
Molecular weight	208	126	99	72
Boiling point $T_b$ [K]	441			309
Saturated vapor pressure at 298K $p_s$ [kPa]	0.173	29.0	41.5	56.5
Density at 298K $\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]	932	745	683	621
Critical pressure $p_c$ [MPa]	1.90	4.92	4.87	3.37
Critical temperature $T_c$ [K]	616	549	514	470
Critical density $\rho_c$ [kg/m <sup>3</sup> ]	363	350	306	237
Specific heat at 298K $c_p$ [kJ/(kg·K)]	1.62	1.65	1.66	1.68
Latent heat of vaporization $L_v$ [kJ/kg]	220	271	307	370
Thermal conductivity at 298K $\lambda$ [W/(m·K)]	0.110	0.112	0.113	0.115
Surface tension at 298K $\sigma$ [ $\times 10^{-3}$ N/m]	22.69	20.82	16.49	15.48

Table 3 Experimental conditions

Mole fraction of n-Pentane $X_{C_5H_{12}}$	0.0	0.6	0.8
Injection period $t_{inj}$ [ms]	2.50	3.91	6.37
Total injection quantity $Q_{inj}$ [mg]	2.25	3.36	5.22
Injection quantity of TEOS $Q_{TEOS}$ [mg]	2.25		
Injection pressure drop $\Delta p_{inj}$ [kPa]	120		
Ambient pressure $p_{amb}$ [kPa]	3-100		
Ambient temperature $T_{amb}$ [K]	298		
Liquid temperature $T_l$ [K]	298		
Axial distance from nozzle tip $Z$ [mm]	0-400		

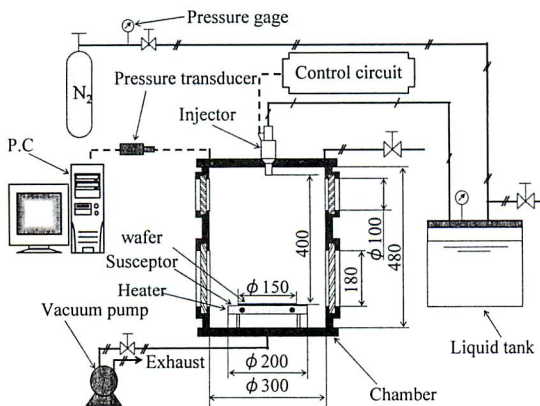


Fig.18 Schematic diagram of injection system and experiment

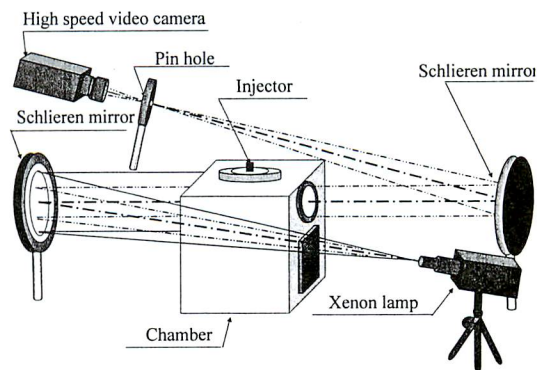


Fig.19 Optical system for Schlieren photography

EKTAPROHS motion Analyzer Model4540)によって撮影速度 4500f.p.s.で撮影される

5.2.2 2成分系減圧沸騰噴霧の巨視的観察

図 20 にシュリーレン撮影で得られた  $p_{amb} = 3\text{kPa}$  における噴霧の時系列変化を示す。ただし、噴射開始から撮影時刻までの時間  $t$  を噴射期間  $t_{inj}$  で除して無次元時間で示した。  $X_{C5H12}=0.0$  では、噴霧は半径方向に 10mm 程度しか広がらず、噴霧軸方向に伸びる。一方、  $X_{C5H12}=0.6$  では、減圧沸騰の影響で噴霧は広域に分散する。また、上流域で液膜流が確認でき、噴霧先端部周辺では蒸気相が形成される。さらに  $X_{C5H12}=0.8$  では、噴霧は激しい減圧沸騰のため噴孔近傍より大きく広がり、噴出と同時に著しい微粒化および蒸気化が生じる。

5.2.3 噴霧円錐角および噴霧先端到達距離

前節の画像から求めた噴射終了直後の噴霧円錐角  $\theta_c$  と  $p_{amb}$  の関係を図 21 に示す。本節では、  $\theta_c$  を  $Z=2\text{-}10\text{mm}$  の噴孔近傍の比較的滑らかな外縁形状をもつ領域の広がりで定義した。減圧沸騰領域外では、各  $p_{amb}$  に関し

て  $\theta_c$  の差異はほとんど見られない。一方、減圧沸騰領域では、  $\theta_c$  は  $p_{amb}$  の低下にともない大きくなり、この差異は  $X_{C5H12}$  の増加につれて減圧沸騰の影響により顕著になる。

シュリーレン撮影の画像より求めた噴霧先端部の

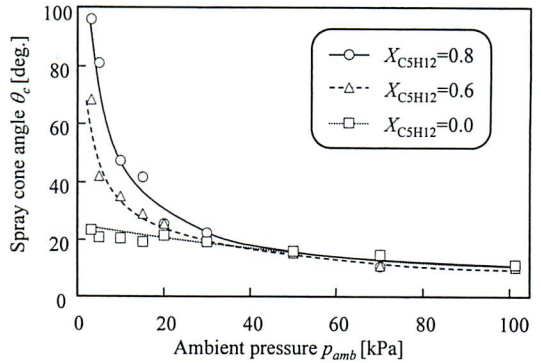


Fig.21 Change in spray cone angle with ambient pressure

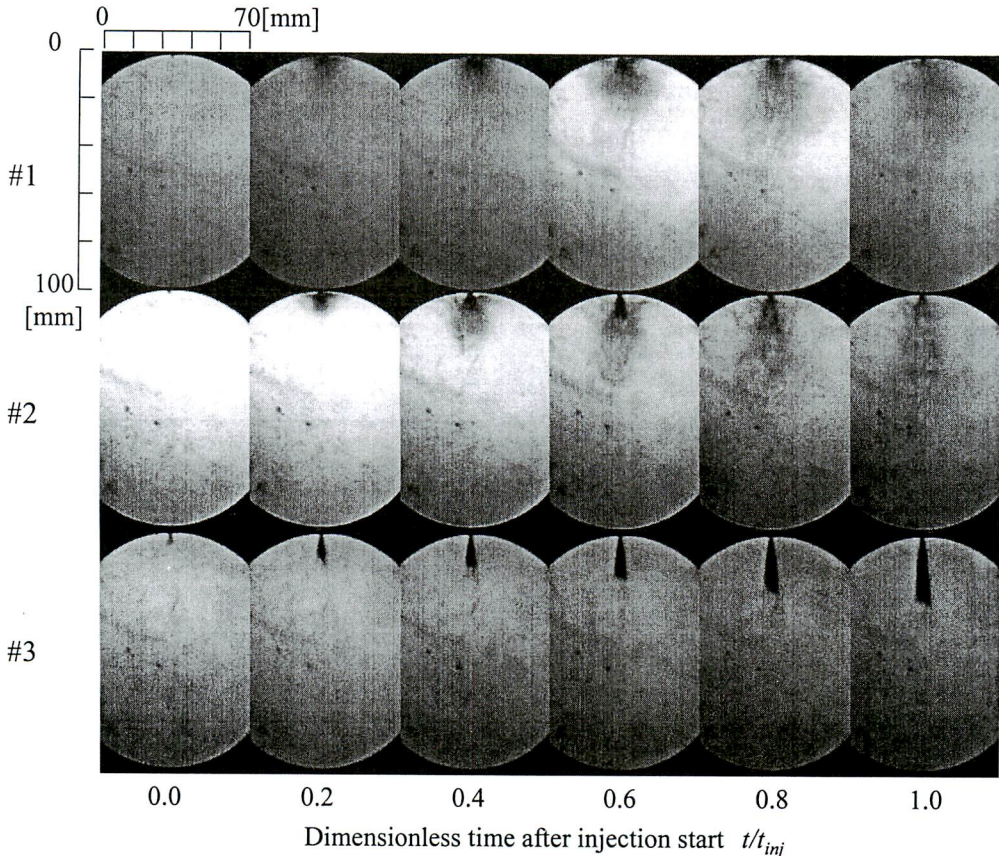


Fig.20 Temporal change in spray pattern by Schlieren photography (#1:  $X_{C5H12}=0.8$  #2:  $X_{C5H12}=0.6$  #3:  $X_{C5H12}=0.0$ )



噴霧軸方向への蒸気到達距離の時間変化を図 22 に示す。  $X_{\text{CSH}_{12}}=0.8$  では、減圧沸騰による噴霧の体積膨張により、蒸気先端到達距離は  $p_{\text{amb}}$  の減少にしたがい増加する。しかしながら、減圧によって噴霧形状に変化が現われにくい  $X_{\text{CSH}_{12}}=0.0$  では、先端到達距離に有意な変化がなく、若干伸びるのは周囲空気の密度の減少に依存するためと考えられる。

### 5.3 LIF法を用いた噴霧縦断面におけるTEOSの蒸発過程および蒸気濃度分布の均一性評価

#### 5.3.1 LIF法の光学系

減圧沸騰噴霧における噴霧縦断面の空間的な蒸気濃度分布の均一性を評価するため、LIF法とMie散乱光撮影による同時計測を行なった。この2つの計測法の光学系を図23に示す。励起光源はNd:YAGレーザ(Spectra-Physics, Quanta-Ray社製, PIV400)の第4高調波266nmである。励起光は2枚のシリンダリカルレンズにより幅70mm、厚さ1.0mmのシート状として、噴射中心軸を含む縦断面に入射する。また、レーザ強度は40 mJ/pulse、計測位置はZ=30mmより下方とした。

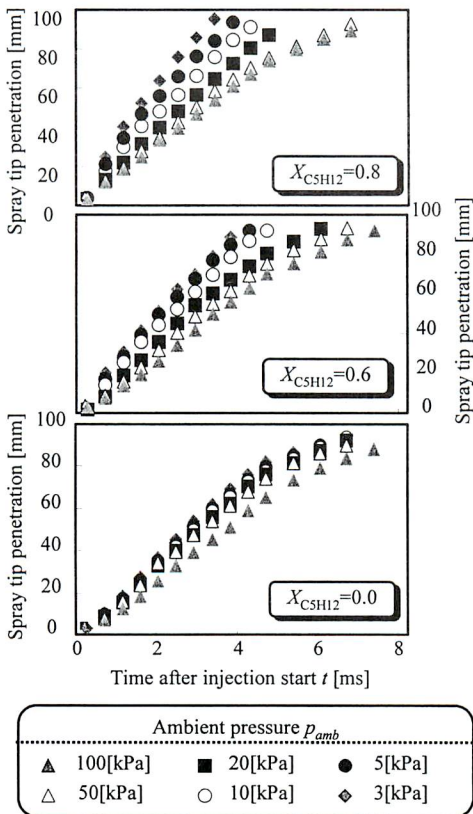


Fig.22 Temporal change in spray tip penetration

蛍光およびMie散乱光は、カメラレンズから光学干渉フィルタを介し、イメージンテンシファイア(浜松ホトニクス製, C2925-1.)付きCCDカメラ(浜松ホトニクス製, C4346)によって撮影された。この時、混合溶液の蛍光のピーク波長は292nmであり、この波長を蒸気相および液相からの蛍光、また266nmの弾性散乱光は噴霧液相からのMie散乱光として用いることで、画像処理によって蒸気相のみの分離が可能となる。

#### 5.3.2 LIF法による蒸気濃度分布の測定結果

噴霧縦断面に関するLIF法の画像について、 $p_{\text{amb}}=3\text{kPa}$ における噴射終了後の時系列変化を図24に示す。ただし、本節では各画像で液相と蒸気相が混在する領域を除き、蒸気相のみを分離した。なお、減圧場という微小な圧力変化であるため、蛍光の圧力依存性は無視した<sup>(23,24)</sup>。  $X_{\text{CSH}_{12}}=0.0$  では、減圧のプロセスが二相領域に達せず、減圧沸騰領域外である。噴霧中心部に液塊が存在するが、時間経過とともに分裂し、液滴となり落下する。  $X_{\text{CSH}_{12}}=0.6$  では、減圧のプロセスが二相領域内部に達する。気泡発生にともなう気液界面の表面積の増加が液膜表面での蒸気化を促進させ、気液界面での液相部の蒸発が盛んに行なわれる。そのため、噴射終了直後では噴霧内部の液相を中心にその周囲に高濃度の蒸気相が形成され、時間経過とともに液相は減少し噴霧全体に蒸気相が広がる。  $X_{\text{CSH}_{12}}=0.8$  では、減圧のプロセスが二相領域の飽和蒸気曲線下部に達する。時間経過とともにわずかに噴霧内部に存在する液滴は消滅し、蒸気化が促進した噴霧形状が確認される。しかし、噴射終了直後において噴霧内部で液相領域が存在する。これは気化潜熱により溶液周辺の空気温度が下がり、瞬間的に気化が抑制されることに起因するものと考えられる。

#### 5.3.3 噴霧縦断面における蒸発特性の時間変化

前節の画像より、気相の蛍光輝度面積  $A_g$  を気液二相

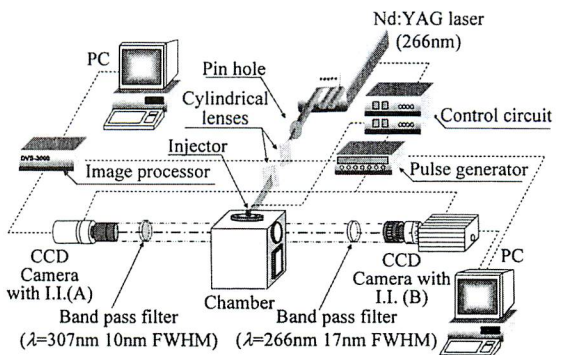


Fig.23 Optical system for LIF and Mie scattering method

からなる噴霧全体の蛍光輝度面積  $A_g + A_l$  で除して、噴霧全体にたいする蒸発割合を求め、TEOSの蒸気化を測る指標とした。各  $X_{C_5H_{12}}$  にたいする  $p_{amb} = 3, 10, 20, 50, 100\text{kPa}$  の場合の噴射終了後の時系列変化を図25に示す。 $X_{C_5H_{12}} = 0.8$  について、20kPa以下の条件では、蒸発割合は常に0.95以上である。これは噴射終了と同時に急激な減圧沸騰により生ずる蒸気拡散に起因すると考えられる。一方  $X_{C_5H_{12}} = 0.6$  では、各  $p_{amb}$  とも一旦蒸発割合が粗悪になる。これは前節の結果より、噴射終了後では噴霧中流部から下流部にかけて噴霧外縁部に液滴が広範囲に飛散し、噴霧内部に存在する液塊も増大するためであると考えられる。また、その後は急激な蒸気化が生じ、蒸気は周囲へ拡散する。また  $X_{C_5H_{12}} = 0.0$  では、10, 20kPaにおいて  $X_{C_5H_{12}} = 0.6$  の場合と同様に一旦蒸発割合が粗悪になるが、その後の急激な蒸気化はほとんど生じない。

### 5.3.4 蒸気濃度分布の均一性評価

LIF画像より得られた噴霧縦断面の均一性を調べるため、気液相混合状態にたいする統計力学的エントロ

ピー  $S$ 、および蒸気濃度の標準偏差  $S_a$  を求めた。図26に各  $X_{C_5H_{12}}$  にたいする  $p_{amb} = 3, 10, 20, 50, 100\text{kPa}$  の場合の噴射終了後の時系列変化を示す。

$X_{C_5H_{12}} = 0.8$  に関して、噴射終了直後において  $S$  は20kPaで約0.82、10kPaで約0.87、3kPaで約0.92と他の条件と比べて非常に高く、時間経過にともない  $S$  は微増し、この増加傾向は  $p_{amb}$  の低下にともない減少する。これは周囲への蒸気拡散が促進され、空間的な蒸気濃度分布の均一性が向上されるためであり、均一で希薄な蒸気相の存在が確認できる。一方、 $X_{C_5H_{12}} = 0.6$  では一度  $S$  は低下するが、これは微小液滴が多数存在して輝度値にばらつきが生じるためであると考えられる。また、一旦極小値を取った後は各  $p_{amb}$  とも時間経過にともない  $S$  は増加し、均一性は向上する。 $X_{C_5H_{12}} = 0.0$  では、 $S$  は0.68付近でほとんど変動しない。この条件下では急激な蒸発は考えられないので、時間経過にたいする変動が小さいと説明される。

$S_a$  による濃度分散を検討すると、 $X_{C_5H_{12}} = 0.8$  では、20kPa以下の条件で  $S_a$  は時間経過にともなわずぼー

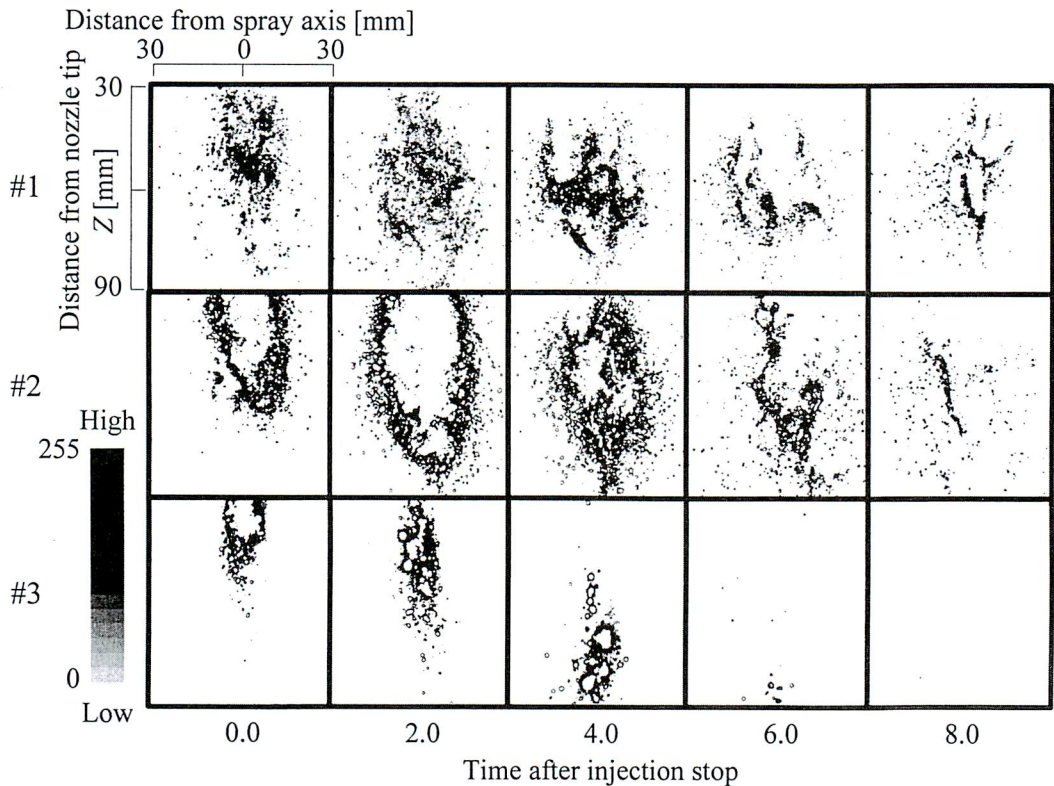


Fig.24 Temporal change in vapor distributions with LIF method  
 (#1:  $X_{C_5H_{12}} = 0.8$  #2:  $X_{C_5H_{12}} = 0.6$  #3:  $X_{C_5H_{12}} = 0.0$ )



定である。これは、他の条件と比べて早い段階で蒸気拡散が生じ、比較的均一な蒸気分布が形成されるため

であると推測される。

### 5.3.5 CVD 成膜の新気化供給法への適応性の検討

上記までに得られた結果を本コンセプトの実現という観点から吟味する。本実験条件では、 $X_{C_5H_{12}}=0.8$ ,  $p_{amb}=3kPa$  の場合、TEOS の蒸気化および蒸気濃度分布の均一性は最も良好であるが、一方では噴霧軸方向への蒸気の貫通度は最も増加することが確認された。CVD 成膜では、基板に到達するまでの酸化性ガスとの反応時間を十分に確保することが膜質の向上を考慮する上で非常に重要な因子となる。そこで、今後本コンセプトの実現のためには、減圧沸騰領域における噴霧蒸気の貫通度をさらに抑制するための手法を検討すべきであると考えられる。

## 6. 結言

本研究により次の結論が得られた。

噴霧横断面の LIF 計測の結果より

1. 本実験条件では、雰囲気圧力  $p_{amb}=5kPa$  の場合に蒸気濃度分布および統計学的エントロピー  $S$  が最も均一化される。また  $p_{amb}$  が溶液の飽和蒸気圧付近の場合は微粒化が粗悪であるため、 $S$  も低くなる。
2. ピントル型噴射弁では一般に中空円錐状の噴霧形状を呈するが、本研究では、噴霧中心部に液相や濃い蒸気相が集まって存在することが確認された。これは減圧沸騰の効果により、液体が激しく蒸発し、噴孔付近での液膜形成が不十分になるためと推測される。

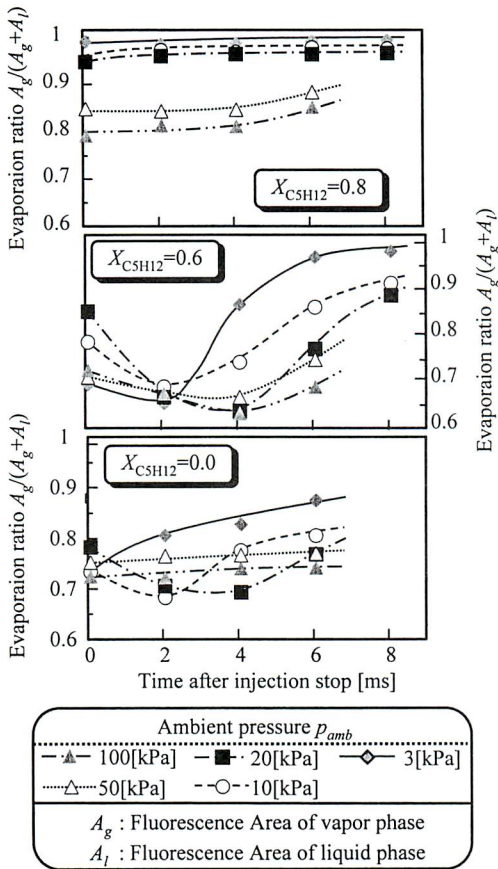


Fig.25 Time history of evaporation characteristics of TEOS by LIF method

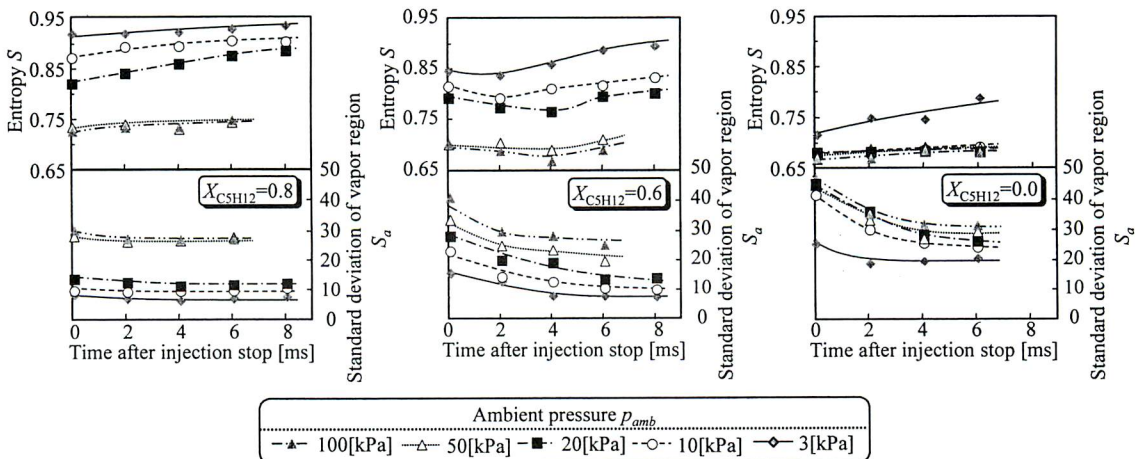


Fig.26 Effect of ambient pressure on statistical thermodynamics entropy and standard deviation of vapor region

3. 減圧沸騰領域の  $p_{amb}=5\text{kPa}$  でも、断面中心付近に  $2\sim 3\text{mol/m}^3$  の濃い蒸気濃度が集中し、中心から半径方向の濃度勾配が存在する。その濃度分散は約  $0.7\text{mol/m}^3$  である。
- スワール噴射弁について
4. 減圧沸騰領域の噴霧では、貫通度の抑制効果が期待できない可能性がある。今後、高圧噴射を検討すべきである。
- TEOS-n-Pentane 溶液噴霧を用いた実験結果より
5. 減圧沸騰領域外では、各  $p_{amb}$  において噴霧円錐角  $\theta_c$  および蒸気の先端到達距離の差異はほとんど見られない。一方、減圧沸騰領域では、減圧沸騰現象の影響による著しい体積膨張のため、 $p_{amb}$  の低下にしたがい  $\theta_c$  および蒸気の先端到達距離は急激に増加する。
  6. 減圧沸騰領域でも、噴霧内部で液相領域が存在する。これは気化潜熱により溶液周辺の空気温度が下がり、瞬間的に気化が抑制されることに起因するものと考えられる。
  7. 噴霧内部の液相を中心に、その周囲に高濃度の蒸気相が形成される。さらに、減圧沸騰領域では時間経過にともない周囲への蒸気拡散が促進され、空間的な蒸気濃度分布の均一性は向上される。
  8. 実際の CVD 成膜への適用を考慮すると、減圧沸騰領域における噴霧軸方向への蒸気の貫通度を抑制するための手法を検討すべきであると考えられる。
- 元, 第 12 回内燃機関シンポジウム講演論文集, 449-454 (1995).
  - (11) 千田二郎, 山口雅史, 塚本時弘, 藤本元, 日本機械学会論文集 B, **58-553**, 275-280 (1992).
  - (12) 池田和義, 「統計熱力学」, (協和出版, 東京, 1992), 7-31.
  - (13) 湯山亮, 近久武美, 菱沼孝夫, 第 16 回内燃機関シンポジウム講演論文集, 235-240 (2000).
  - (14) 千田二郎, 神田知幸, 小林正明, 田邊弥彦, 藤本元, 日本機械学会 B, **63-607**, 322-327 (1997).
  - (15) 千田二郎, 錦織環, 北条義之, 塚本時弘, 藤本元, 日本機械学会論文集 B, **60-578**, 329-333 (1994).
  - (16) 古谷雄二, ゼクセルテックビュー, **11**, 1-18.
  - (17) 山本茂雄, 棚田浩, 平子廉, 安藤弘光, 自動車技術会講演論文集, No.9732081 (1997).
  - (18) 岩本裕彦, 野間一俊, 山内孝樹, 中山修, 三菱自動車テクニカルレビュー, **No.9**, pp.21-27 (1997).
  - (19) 斎藤正三郎, 「平衡物性推算の基礎」, (培風館, 東京, 1988), 143-184.
  - (20) P.L.Chueh and J.M.Prausnitz, AICh J., **13-6**, 1107-1113 (1967).
  - (21) A.Kreglewski and W.B.Kay, J.Phys.Chem., **73-10**, 3359-3366 (1969).
  - (22) 化学工学会編, 「CVD ハンドブック」, (朝倉書店, 東京, 1991), 714-721.
  - (23) 平野光, 辻下正秀, 燃焼研究, **109**, 33-46 (1997).
  - (24) T.Fujikawa, Y.Hattori, K.Akihama, SAE Paper, No.972944 (1997).

## 文 献

- (1) 杉田直紀, 応用物理学会誌, **72-5**, 636-638 (2003).
- (2) 霜垣幸浩, 化学工学学会誌, **64-10**, 518-520 (2000).
- (3) 宮崎誠一, 応用物理学会誌, **69-6**, 689-694 (2000).
- (4) K.Fujimoto, Y.Nishimono, N.Tokumasu and K.Maeda, J.Electrochem.Soc., **137**, 2883-2887 (1990).
- (5) K.Fujimoto, Y.Nishimono, N.Tokumasu and K.Maeda, J.Electrochem.Soc., **138**, 550-554 (1991).
- (6) 千田二郎, 藤本元, 自動車技術会論文集, **54-5**, 69-75 (2000).
- (7) J.Senda, T.Asai, B.Kawaguchi and H.Fujimoto, JSME International Journal, Series B, **43-3**, 503-510 (2000).
- (8) 宮崎誠一, 応用物理, **69-6**, 690 (2000).
- (9) 前田和夫, 「VLSI と CVD 半導体デバイスへの CVD 技術の応用」, (槇書店, 東京, 1997), 118.
- (10) 田中大輔, 北条義之, 足立正之, 千田二郎, 藤本





千田 二郎  
同志社大学 工学部  
機械系学科 教授  
〒610-0321  
京都府京田辺市多々羅都谷 1-3  
Tel.&Fax.0774-65-6405

略歴：1985年 ヤンマーディーゼル(株)入社  
：1990年 同志社大学工学部機械系学科専任講師  
：1992年 同志社大学工学部機械系学科助教授  
：1994年 米国ウィスコンシン大学客員助教授  
：1998年 同志社大学工学部機械系学科教授



石田 耕三  
(株)堀場製作所  
取締役副社長  
〒601-8510  
京都市南区吉祥院宮の東町  
2番地  
Tel.075-313-8121  
Fax.075-321-5648

各歴：1970年同志社大学大学院工学研究科博士前期課程修了，同年(株)堀場製作所に入社，1986年同志社大学博士号取得，2002年より現職



三好 一也  
同志社大学大学院工学研究科  
博士前期課程 2年  
〒610-0321  
京都府京田辺市多々羅都谷 1-3  
Tel.0774-65-6747  
Fax.0774-65-6741

略歴：2001年同志社大学工学部卒業。減圧沸騰噴霧の微粒化機構に関する研究に従事



松田 耕一郎  
(株)堀場製作所 開発センター  
ベンチャー推進室 室長  
〒601-8510  
京都市南区吉祥院宮の東町  
2番地  
Tel.075-313-8121  
Fax.075-321-5648

各歴：1983年広島大学大学院理学研究科博士後期課程修了，1984年(株)堀場製作所に入社，2001年より現職



矢川 雄一  
(株)クボタ  
環境エンジニアリング事業本部  
〒661-8567  
兵庫県尼崎市浜 1-1-1  
Tel.06-6470-5416  
Fax.06-6670-5473

各歴：2001年同志社大学大学院工学研究科博士前期課程修了，同年(株)クボタに入社



清水 哲夫  
(株)エステック  
開発本部 開発設計2部 部長  
〒601-8116  
京都市南区上鳥羽鉾立町 11-5  
Tel.075-693-2323  
Fax.075-693-2343

略歴：1977年広島大学大学院理学部物性学科卒業，同年(株)堀場製作所入社，1983年(株)エステックに入社，流体制御機器開発の業務に従事