



## 混合溶液を用いた減圧沸騰噴霧による CVD 法の提案 (直径 200mm 以上の大面積ウエハに供給可能な噴射弁の製作と評価)

### Proposal of New CVD Method using Flash Boiling Spray of Mixed Solution (Fabrication and Evaluation of Injector for Wafer Larger than 200mm)

大嶋 元啓, 松下 雅哉, 宮本 英典, 千田 二郎, 石田 耕三  
(Motohiro OSHIMA) (Masaya MATSUSHITA) (Hidenori MIYAMOTO) (Jiro SENDA) (Kozo ISHIDA)  
福井工業大学 同志社大学大学院 同志社大学大学院 同志社大学 堀場製作所  
(Fukui Univ. of Tech.) (Doshisha Univ.) (Doshisha Univ.) (Doshisha Univ.) (HORIBA, Ltd.)

A novel supplying evaporation precursor method using CVD with a mixed solution that eliminates several of the disadvantages when using the standard CVD method, such as the thermal decomposition of the precursor and the adhesion of the pipe wall and evaporator, is proposed. In this method, the mixed solution is injected into the vacuum ambient through the injector, which is set at the top of the chamber. Then, flash boiling occurs when the solution pressure is depressed below the saturated pressure. Consequently, a homogeneous vapor is formed by the flash boiling. In the previous study, optical measurements were taken to evaluate the flash boiling sprays from the multi-hole, swirl, and slit nozzles, and the best nozzle shape was selected from these evaluations. As a result, the slit nozzle was found to promote a better flash boiling phenomenon than the other nozzles. A homogeneous SiO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and HfO<sub>2</sub> film was successfully formed by this method. In this paper, the slit nozzle injector used in the method was fabricated to form a homogeneous thin film on a wafer larger than 200 mm. First, the influence of the slit angle on the spray shape the evaporation characteristics were taken into consideration. Slit angle of 75° and 180° were used for the single slit nozzle. Back light photography and LIF, Mie scattering were used to observe the spray. According to the results, the 180° slit nozzle spread was wider and had better evaporation characteristics than the 75° slit nozzle. Second, a double slit nozzle was fabricated and the angle between the slits was evaluated. The angles between the slits were 90, 120, and 150°, and the slit angle was 180°. The spray shape was evaluated by conducting a simple optical measurement. As a result, flash boiling was promoted when the angle between the slit was 120°.

Keywords: Injector, CVD, Flash boiling, Spray, Evaporation

## 1. はじめに

近年、半導体用薄膜は電子デバイスの高機能化、小型化により、高機能性薄膜の開発が望まれている。薄膜形成技術は物理的気相堆積法 (Physical Vapor Deposition, PVD) と化学的気相堆積 (Chemical Vapor Deposition, CVD) 法に分類される。CVD 法には原料に液体の成膜原料が用いられ、気化器にて気化した成膜原料を反応チャンバに導入し基板表面で化学反応させ成膜する手法である。PVD 法は固体の成膜原料を用いてプラズマ等により蒸発、イオン化させ物理的に基板表面に成膜する手法である。CVD 法は PVD 法と比較して成膜原料の取り扱いが困難であるが、表面段差のある薄膜表面に広範囲に均一に成膜できる、成膜の再現性が良いことより薄膜形成技術の基幹技術となっている<sup>(1)</sup>。CVD 法では高機能性薄膜の成膜には高沸点、高粘性、高反応性の成膜原料が用いられる。そのため、このような成膜原料を用いた場合には気化器およびチャンバへ導入する配管を高温に保持する必要がある。また、配管内では不均一な温度分布より成膜原料が分解、析出し、成膜不良、配管の閉塞を引き起こす。これを防ぐために定期的に装置を停止し、配管の交換及び洗浄を行う

必要がある。このような問題点を回避するためにこれまで CVD 法に代わる手法としてダイレトリキッドインジェクション CVD (DLI-CVD)、エアロゾルアシスト CVD (AA-CVD) 法などの様々な手法が提案されてきた<sup>(2)(3)</sup>。DLI-CVD 法は CVD チャンバ直上に気化器を設置し、熱エネルギーにより気化させたガスを CVD チャンバに供給する手法である。この手法は CVD 法と同様の定常的な成膜原料の供給が可能であり、チャンバと分離した気化器による加熱気化方法と比較して安定した大量の成膜原料の供給が可能である<sup>(4)</sup>。しかし、DLI-CVD 法は従来の CVD 法と同様に高機能性薄膜を成膜するには大量の熱エネルギーを必要とする。一方、AA-CVD 法は超音波により成膜原料を気化させ CVD 法により薄膜形成を行うため、大量の熱エネルギーを付加する必要がない<sup>(5)</sup>。しかし、沸点の高い成膜原料を用いた場合、成膜原料の大量供給と安定した薄膜の成膜は困難になる。こうした背景から筆者らは図 1 のように自動車で用いられている噴射弁を CVD チャンバ直上に設置し、減圧沸騰噴霧により原料を間欠供給し成膜を行う新手法を提案している。本手法は以下に示す特徴がありフラッシングスプレー CVD 法と命名している。

(1) 原料の間欠供給による膜厚制御

(2) 減圧沸騰噴霧による均一希薄蒸気濃度分布形成

(3) 高沸点の成膜原料に低沸点有機溶剤を混合し成膜原料の蒸発特性を改善

本手法構築のためには従来のCVD法における成膜温度などの成膜パラメータ以外に成膜制御因子を最適化し、良質な薄膜の成膜を実証する必要がある。成膜制御因子は原料、ノズル形状、噴射条件である。これまで成膜原料にテトラエトキシシラン (Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>, TEOS) を用い、TEOS に対する低沸点有機溶剤およびノズル形状の最適化を行い、成膜を行ってきた。その結果、n-ペンタンはTEOSの蒸気圧を他の低沸点有機溶剤と比較して1.5~2倍程度、蒸発特性を改善するということが分かり、TEOSに最適な低沸点有機溶剤はn-ペンタンであることが分かった<sup>(6)</sup>。そしてスリットノズル噴射弁はホールノズル噴射弁と比較して、本手法で設定している低い噴射圧においても微粒化特性が良いため、雰囲気との接触面積が広がり減圧沸騰による蒸発が促進されることが分かった<sup>(7)</sup>。この結果を踏まえて成膜したところ、平均膜厚 67.1 nm、面内分布±7%の均一なSiO<sub>2</sub>薄膜の形成に成功した<sup>(8)</sup>。さらに次世代強誘電体薄膜であるNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>膜<sup>(9)</sup>、HfO<sub>2</sub>膜の成膜にも成功し、HfO<sub>2</sub>膜では平均膜厚133.6 nmのとき相対平均膜厚が±5%の均一な薄膜の形成に成功している。また、噴射条件の制御により薄膜の構造制御、膜厚制御が可能であることも明らかにした<sup>(10)(11)</sup>。

近年ではウエハは大面積化の傾向にありこれに対応するにはこれまで本手法で用いてきた自動車用噴射弁では供給量に限度がある。そこで、本論文では直径が200 mm以上のウエハに対応可能な噴射弁の製作とその評価を目的としている。はじめにシングルスリットノズル噴射弁を製作し、スリット角度が噴霧形状、蒸発特性に及ぼす影響について明らかにし、スリット角度を評価した。そして、その結果を踏まえダブルスリットノズル噴射弁を製作し、簡易撮影手法によりスリット間角度の違いによる噴霧の挙動を評価した。

## 2. 噴射弁の製作

自動車用スリットノズル噴射弁は他の自動車用噴射弁と比較して減圧沸騰による蒸発を促進することが明らかになっている。そこで自動車用スリットノズル噴射弁を基に直径が200 mm以上の大面積ウエハに対応した噴射弁を新たに製作した。スリットノズル噴射弁の製作において設定した条件を以下に示す。

- ・外部リークがないこと
- ・ノズルが着座している状態で溶液のリークがないこと
- ・高速応答であること
- ・噴射弁駆動の際、金属同士の摩耗による微細な金属片の発生がないこと
- ・真空フランジに取り付け可能であること。

図2は製作した噴射弁の概略図である。外部リークはメタルOリングにより、溶液はノズル着座面にPFA樹脂により

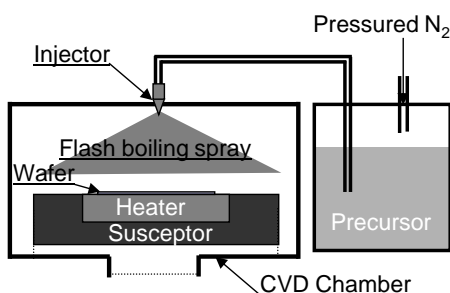


Fig.1 Schematic image of flashing spray CVD

シール性を向上させた。また、リーク量はHeリークディテクタによるものとし $1.0 \times 10^{-9} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{s}$ 以下とした。この値はリークがほぼ無視し得る値として決定している。駆動系はソレノイドコイルによる駆動とし、微細金属片防止はメタルダイアフラムを用いた。ノズルノードルリフト量は10~30 μmとした。噴射弁は噴射期間を設定した矩形波をインジェクションドライバに投入することよりソレノイドが駆動する。

## 3. スリット角度が蒸発特性に及ぼす影響

### 3.1 実験装置および実験条件

#### 3.1.1 高速度カメラを用いた背景光撮影法

背景光撮影の光学撮影系を図3に示す。光源には人工太陽灯(セリック, XC-100B)を用い、装置内を透過した光は高速度ビデオカメラ(Photron, B.PX400)により撮影される。得られた撮影データはコンピュータに転送される。レンズ系にはペロウズ付きNikkorレンズ(200 mm, f=4)を用いた。撮影範囲は噴射弁を中心軸として縦6 mm,横6 mmである。撮影時期、噴射期間などの制御はパルスジェネレータ(東京インストルメンツ, DG535)により行われ、設定条件で溶液が噴射され、設定時期で高速度カメラが駆動する。なお、雰囲気圧はロータリーポンプ(大亜真空, GHP800B)により真空を実現し、チャンバ下部に設けたピラニゲージにより真空度を把握することができる。

#### 3.1.2 LIF法とMie散乱光の同時撮影法

減圧沸騰噴霧における噴霧縦断面の空間的気相(蒸気相)濃度分布を準定量的に把握するため、図4の光学系でLIF法とMie散乱光の同時撮影を行った。励起光源にはNd:YAG(Spectra-Physics社, Quanta-Ray, PIV400)レーザーの第四高調波( $\lambda=266 \text{ nm}$ )を用いた。発振されたレーザーはピンホールを通過後、2枚のシリンドリカルレンズ(f=1000 mm, 100 mm)によりシート光になり、真空容器内のノズル中心軸に入射される。蛍光およびMie散乱光は2台のイメージイン

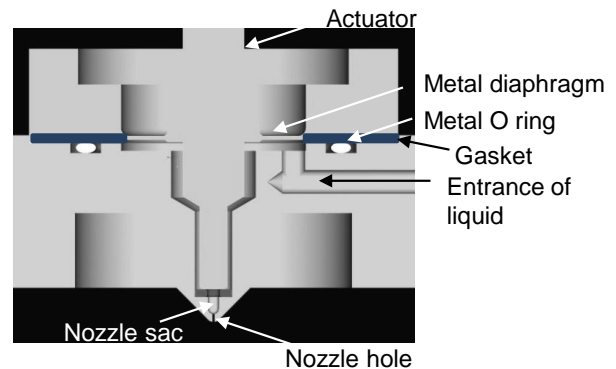


Fig.2 Schematic image of injector design

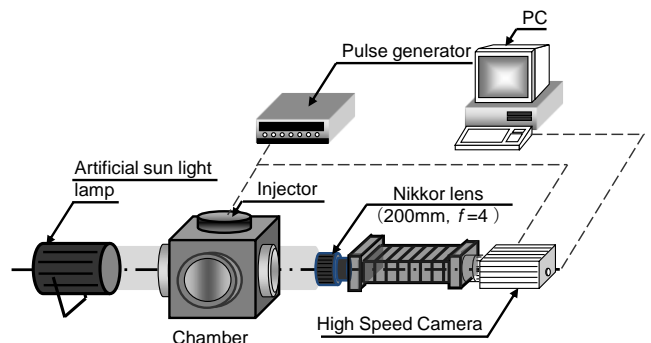


Fig.3 Flow sheet of back light photography

テンシファイア(浜松フォトニクス, C4078, 以下 I.I.)付き CCDカメラ(浜松フォトニクス, C9164-01)により撮影される。蛍光撮影側のカメラにはカメラレンズ(ニコン製, UV-Nikkor, 焦点距離 105 mm)の前に透過中心波長 307 nm, 半値幅 10 nm の光学干渉フィルタと弾性散乱光を除去するためノッチフィルタ(中心波長 266 nm, 半値幅 3 nm)を取り付けた。Mie 散乱光撮影側カメラにはカメラレンズ前に透過中心波長 266 nm, 半値幅 17 nm の光学干渉フィルタを取り付けた。撮影範囲は噴射弁を中心軸として縦 80 mm, 横 60 mm である。カメラはレーザーシート光の入射方向に対して直角方向に左右対称に設置した。本実験では I.I.ゲート期間をパルスジェネレータ(Stanford Research System 社, Model DG535)により 30 ns に設定した。得られた各画像はパーソナルコンピュータ(PC)へ転送される。

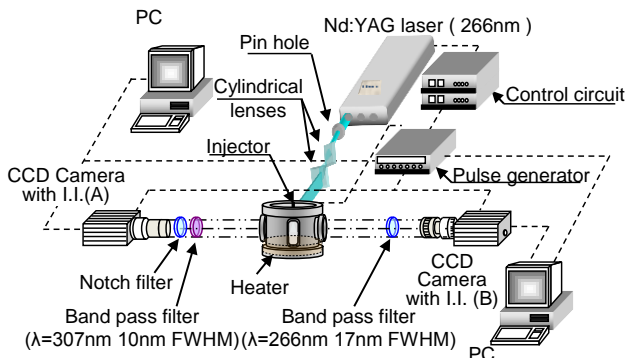


Fig.4 Optical measurement system of LIF and Mie scattering

3.1.3 実験条件

実験条件を表 1 に示し, 製作したノズル形状を図 5 に示す。噴射弁にはシングルスリットノズル噴射弁を使用し, ノズル形状はスリット幅 0.15 mm, サック内体積 1.7 mm<sup>3</sup> である。また, 本実験ではスリット角度が噴霧特性に及ぼす影響を把握するため, スリット角度を 75 deg., 180 deg. と変化させた。溶液には TEOS (沸点: 441 K) と n-ペンタン (C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>, 沸点: 309 K) の混合溶液を用い, 噴射圧力は 0.42 MPa とした。n-ペンタンの混合割合は TEOS に対してモル分率で 0.6 である。噴射量は 1.8 mg 一定にするため, 供試噴射弁に対応した噴射期間に変化させた。雰囲気圧力は実際の成膜圧力を模擬し 17 Pa に設定した。高速度カメラを用いた背景光撮影では撮影速度は 100000 fps, シャッター速度は 1/251000 sec とした。LIF 法と Mie 散乱光の同時撮影では TEOS の沸点にほぼ等しい蛍光剤の 1,2,4-トリメチルベンゼン (C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>, 沸点: 432 K) を TEOS に対して体積分率で 5 % 添加した。なお, 励起光源である Nd:YAG レーザー第四高調波の 266nm に対する蛍光波長は 309nm である。

3.2 シングルスリットノズルにおける結果及び考察

3.2.1 高速度カメラによる背景光撮影結果

図 6 は噴射期間中および噴射終了後における噴霧の時系列変化の画像である。撮影時期は, 噴射期間中では噴射期間  $t_{inj}$  に対する無次元時間  $t/t_{inj}$  で 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 であり, 噴射終了後の時系列画像は噴射終了からの時間を示している。なお撮影方向はスリットに対して直角である。スリット角が 75 deg. のスリットノズル(以下, 75deg.スリット)では, 噴霧中心軸付近に液膜が認められる。これは本実験の噴射圧力が低く, 噴射速度が遅くなり, 微粒化が抑制される結果であると思われる。つまり, ノズル内の針弁とシート部において圧力損失が発生し設定噴射圧以下で混合溶液が噴射された結果である。スリット角が 180 deg. のスリットノズル(以下, 180deg.

スリット) の場合は, 全雰囲気圧において液膜が観察されない。180deg.スリットは, スリット角が 75 deg. より大きいため雰囲気との接触面積が広がり, 減圧沸騰が促進されたと考えられる。噴霧の広がりや 180deg.スリットでは 75deg.スリットより大きくなるのが分かり, 噴霧の広がりやノズルの先端形状に依存するといえる。

次に噴射終了後の画像について考察する。実際の CVD 法では噴射終了後の後だれはウエハに直接, 液滴が到達し薄膜

Table 1 Experimental conditions for single slit nozzle

Raw beginning material	TEOS+n-pentane	
Mole fraction of n-pentane	0.6	
Slit angle [ deg. ]	75	180
Slit width [ mm ]	0.15	
Sac volume [ mm <sup>3</sup> ]	1.7	
Ambient pressure [ Pa ]	17	
Injection pressure [ MPa ]	0.42	
Chamber temperature [ K ]	Room temperature	
Injection quantity [ mg/pulse ]	1.8	

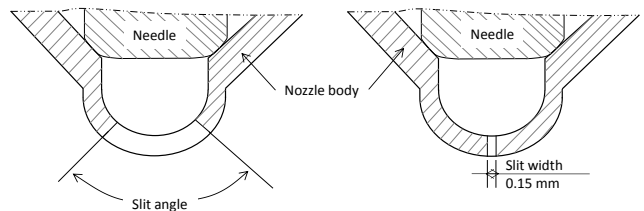


Fig.5 Schematic image of nozzle geometry for single slit nozzle

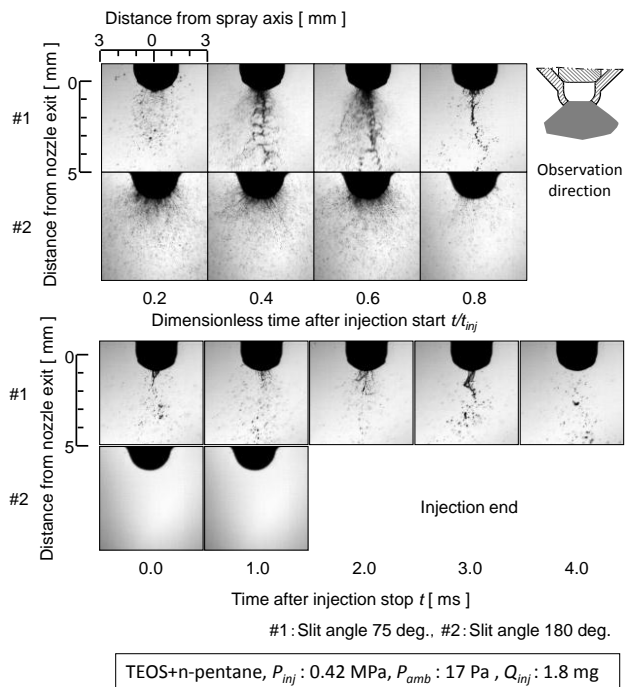


Fig.6 Temporal change of flash boiling spray injected from single slit nozzle

の品質を著しく低下させるため避けなければならない。180deg.スリットには液滴の噴出が見られないが、75deg.スリットの場合は液滴の噴出が見られる。これは180deg.スリットの開口断面積は75deg.スリットよりも大きいため、サック内より液滴が早期に噴出したと考えられる。また霧囲気圧が上昇して減圧度が低下すると噴射終了後の液滴の噴出時間が長くなり、粗大液滴が噴出して後だれが助長されることもあるため、サック内体積を低減することが必要であると考えられる。

3.2.2 LIF 法と Mie 散乱光同時撮影結果

(1) 噴霧画像

図7はLIF撮影画像よりMie散乱光による液相の存在領域を差し引いた蒸気相のみの蛍光輝度分布画像である。本撮影画像ではTEOSに添加した1,2,4-トリメチルベンゼンからの蛍光輝度分布をTEOSの蒸気濃度分布としている。なお撮影方向はスリットに対して直角である。撮影時期は噴射期間中では背景光撮影の結果より噴射量の多い  $t/t_{inj} = 0.4$  とした。噴射終了後の撮影時期は噴射終了から0.0, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0 msである。この図より両噴射弁共に図6と比較し、液相の範囲が広い。これは撮影法の違いによるものであり、Mie散乱の影響を大きく受けた結果、液相の範囲が拡大している。噴射期間中においては噴霧の広がり、75deg.スリットより180deg.スリットの方が大きい。この結果は背景光撮影結果と同等であり、スリット角度が噴霧の拡散方向に大きく影響を及ぼすことが分かる。180deg.スリットの場合、噴射終了において噴霧が見られない。これは噴射終了時に減圧沸騰が促進され、LIFの検出限界以下の蒸気が形成されたため噴霧を計測することができなかったと考えられる。75deg.スリットでは噴射終了においても噴霧が形成されていることが分かる。これは図6の背景光撮影の結果から推測するとサック内に残存した溶液が噴出したため、存在する液滴は少ないものの、Mie散乱の影響を受け、噴射期間中と同等の画像になったと考えられる。

(2) 蒸発特性

蒸発特性は噴霧中の蒸気占有面積割合  $\phi_E$  を定義し、TEOSの蒸気化を図る指標とした。蒸気占有面積割合  $\phi_E$  は蒸気相の蛍光輝度面積を噴霧全体の輝度面積で除した式(1)で与えられる。

$$\phi_E = \frac{A_g}{A_g + A_l} \quad (1)$$

$A_g$ : 蒸気相の蛍光輝度面積[-],  $A_l$ : 液滴存在領域の散乱光輝度面積[-],  $\phi_E$ : 蒸気占有面積割合[-]

なお、液相と蒸気相の共存する領域は前述のとおり画像解析の関係上、液相としている。図8は噴射終了からの  $\phi_E$  の時系列変化を示したものである。また、噴射中における蒸気占有面積割合  $\phi_E$  は図7の図中に示している。図8には後述する蒸気濃度の標準偏差も示している。噴射期間中において蒸気占有面積割合  $\phi_E$  は75deg.スリットでは0.76, 180deg.スリットでは0.77とほぼ同等の値となる。この結果は本実験の噴射圧力が低く、サック内に滞留した溶液が減圧沸騰を起こしこれが噴出したためであると考えられる。このため、噴射期間中では噴霧の拡散は促進されるが、蒸発特性はスリット角度にほぼ影響しないことが分かる。一方、180deg.スリットの蒸気占有面積割合  $\phi_E$  は噴射終了において完全気化が達成されており、75deg.スリットは  $\phi_E = 0.77$  から時間経過に伴い漸増する。これはサック内滞留の溶液の噴出による影響が大きく、75deg.スリットのような開口断面積が小さい噴射弁の場合、後だれは数ms続くと考えられる。

(3) 蒸気濃度の均一性

LIF画像上の噴霧縦断面の蒸気相における蒸気濃度の均一

性を調べるため、蒸気相のみの画像を0-4096の階調に変換し、その輝度値の標準偏差を解析した。標準偏差は式(2)で与えられ、蒸気濃度分布の不均一性に関して単一数值解析評価が可能になる。これが大きい場合は平均輝度との差が大であることを表し、蒸気濃度分布の不均一性の比較が可能になる。

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

$I(i)$ :  $i$ 番目のピクセルの輝度値[-],  $n$ : 輝度値の総数[-],  $S_a$  標準偏差[-],  $\bar{I}$ : 平均輝度値[-]

噴射期間中では75deg.スリットでは47.4, 180deg.スリットでは44.3であった。これは噴霧が広域に広がる180deg.スリットで減圧沸騰による蒸気化が促進された結果、75deg.スリットより均一な蒸気濃度を形成したことが分かる。噴射終了では75deg.スリットのほうが180deg.と比較して  $S_a$  は大きく、サック内の残存溶液の噴出が蒸気濃度の均一性の低下を招くことが分かる。

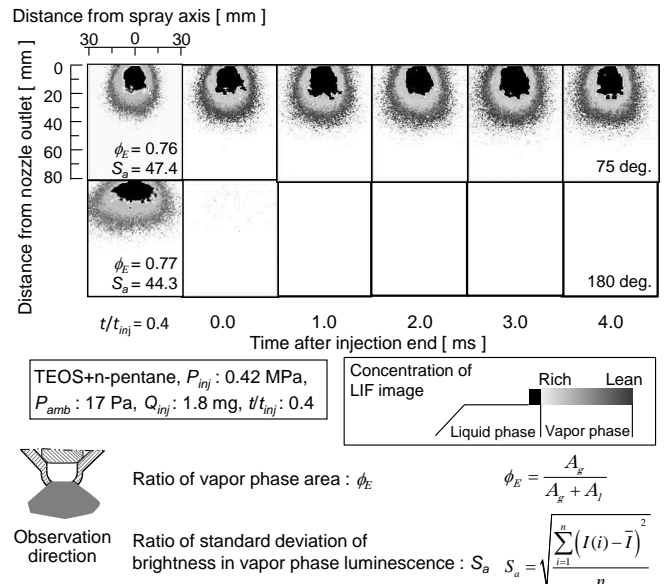


Fig.7 Image of flash boiling spray with LIF and Mie scattering

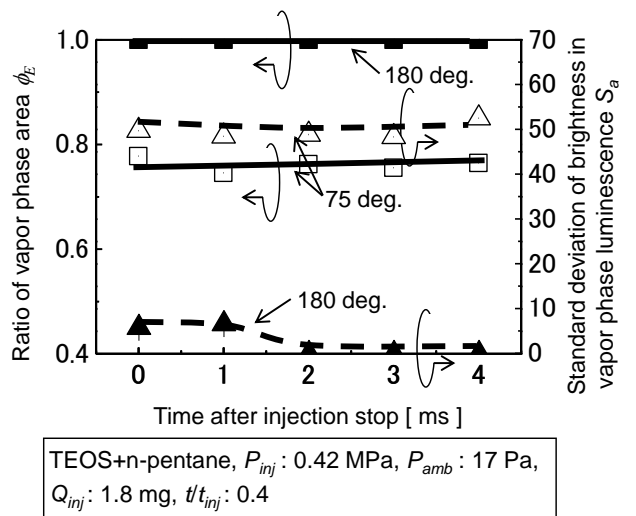


Fig.8 Temporal change of ratio of vapor phase area and standard deviation of brightness in vapor phase luminescence

### 3.2.3 スリット角度の評価

3.2.1, 3.2.2 項の結果より本手法に最適なノズル形状について考察する。本手法では噴霧を広域に分散させ、均一な蒸気濃度形成を実現することが重要であり、これを満たしたものが最適なノズル形状といえる。背景光撮影の結果では 75deg. スリットは噴射中に液膜が認められ、180deg. スリットは雰囲気との接触面積が広がるため蒸発が促進されることが分かる。噴射終了後においては 75deg. スリットでサック内に残存した溶液が噴出することが分かった。さらに LIF 法と Mie 散乱光同時撮影結果では噴射期間中では噴霧の広がりやスリット角度に大きく依存し、スリット角度は噴射中、終了後の蒸気濃度の均一性に大きく影響を及ぼすことが明らかになった。これらの結果を勘案すると、CVD 成膜に使用するノズルは 180deg. スリットのような噴射条件が噴霧形状に及ぼす影響が低いノズルを製作することが望ましいといえる。しかし、直径が 200 mm 以上のウエハに対応するには供給量を増加させる必要があり、シングルスリットノズルでは溶液の供給量に限界がある。そこでさらにスリットを追加したダブルスリットノズル噴射弁を用いて雰囲気との接触面積を増加させ、供給量の増加をねらうことが必要であると考える。

## 4. スリット間角度と噴霧形状との関係

前章の結果をふまえて本章では直径 200 mm 以上のウエハに原料供給可能なスリット角度 180 deg. のダブルスリットノズル噴射弁を製作し、スリット間角度の違いによる噴霧の挙動を背景光撮影により簡易的に撮影し、評価した。

### 4.1 背景光撮影法

本実験で用いた光学撮影系を図 9 に示す。光源には高輝度ナノフラッシュ (HIGH-SPEED PHOTO-SYSTEME, KL-K) を用いた。発光半値幅は 8 ns である。光源より発振された光は 1 枚の片凸レンズ (焦点距離 100 mm) を通過し平行光を形成する。平行光はノズル先端近傍を通過し、噴霧をとらえた光はカメラレンズ (Micro NIKKOR ED 200 mm F4D) を接続した CCD カメラ (浜松フォトニクス, C9164-01) により撮影される。なお、撮影時期、噴射時間の制御はパルスジェネレータにより行われる。雰囲気気圧は 3 章と同様にロータリーポンプにより真空を実現し、チャンバ下部に設けたピラニゲージにより真空度を把握することができる。

### 4.2 実験条件

製作したノズル先端の形状を図 10 に示す。サック内体積は

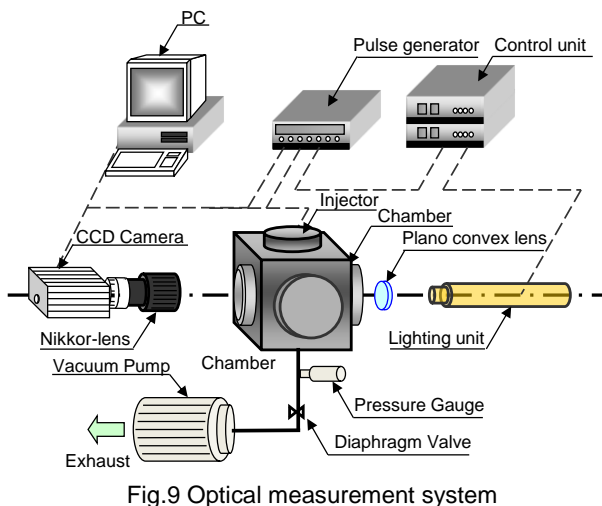


Fig.9 Optical measurement system

3 章で用いたものより小さい体積に設定した。その他の寸法は 3 章のノズル形状と同等である。本実験の実験条件を表 2 に示す。ノズルの先端形状にはシングルスリットノズル (スリット角度 180 deg.) とダブルスリットノズルを用いた。ダブルスリットノズルのノズル形状はシングルスリットノズルのスリット角度と同等の 180 deg. でスリット間角度  $C$  は 90, 120, 150 deg. である。噴射圧  $P_{inj}$  は 0.4 MPa であり、 $Q_{inj} = 5$  mg の噴射量で雰囲気気圧  $P_{amb} = 10$  Pa の雰囲気中に噴射した。溶液にはエタノール ( $C_2H_6O$ , 沸点: 361 K) を用いた。なお、前章では TEOS+n-ペンタン混合溶液を用いているが、エタノールの蒸発潜熱が混合溶液の蒸発潜熱と同等であること、噴霧の定性的現象が同じになったことより本章ではエタノールを用いている。

### 4.3 噴霧の挙動に及ぼすスリット間角度の影響

本実験で得られた噴射期間中における噴霧画像を図 11 に示す。撮影時期は 3.2.2 項と同様に無次元時間  $t/t_{inj} = 0.4$  である。撮影方向はスリットと同一方向である。図 11 よりダブルスリットノズルの液滴到達距離はシングルスリットノズルより液滴到達距離が短い。この結果と前章の蒸気濃度分布の結果を勘案すると噴霧の蒸気は広範囲に拡散していると予測する

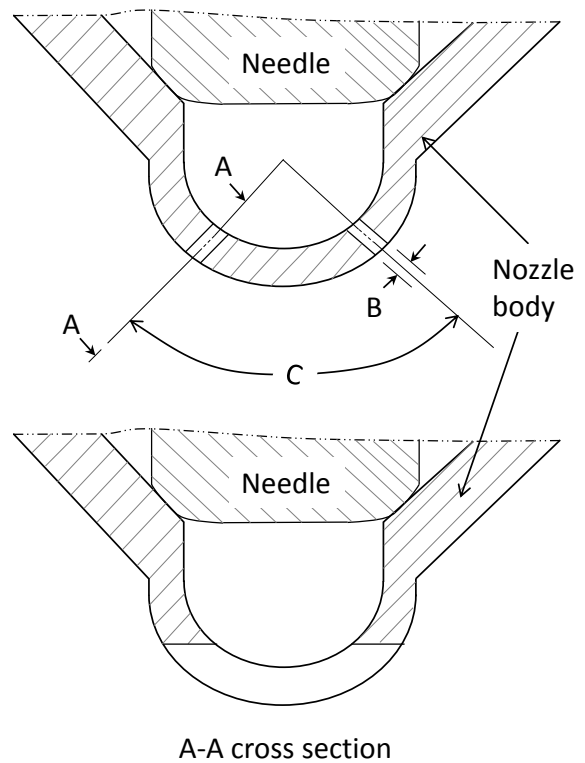


Fig.10 Vertical section draft image of double slit nozzle

Table 2 Experimental conditions

Material	Ethanol
Injection pressure $P_{inj}$	0.4 MPa
Injection quantity $Q_{inj}$	5 mg
Ambient pressure $P_{amb}$	10 Pa
Angle between the slits $C$	90, 120, 150 deg.
Slit angle	180 deg.

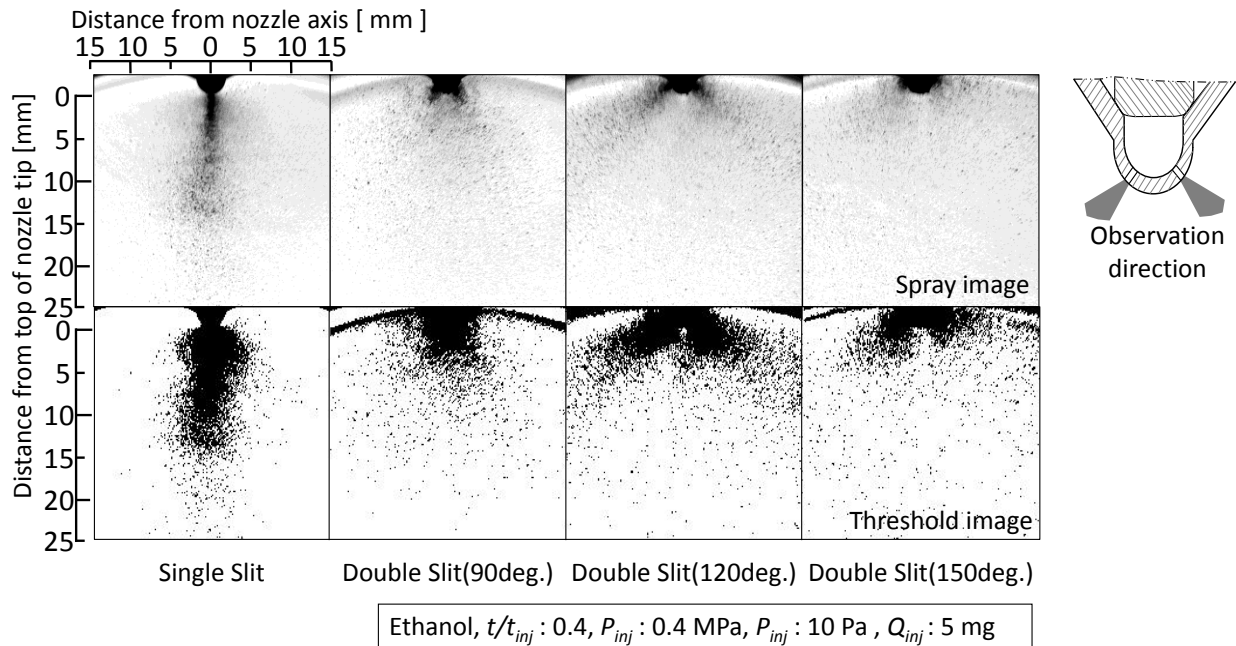


Fig.11 Flash boiling spray image with variation of nozzle configuration

ことができる。そのため、ダブルスリットノズルにより大面積ウエハに成膜が可能でチャンバ形状を小型化することが可能になると考えられる。

スリット間角度が 90 deg.の噴射弁では各噴孔からの噴霧が近接しており、ノズル近傍に液滴が多数存在している。この状態において液滴は広域に分散しないため雰囲気との接触面積が少なくなり液滴の蒸発速度は遅くなると思われる。一方、スリット間角度が 150 deg.の噴射弁では噴射された溶液は相互に干渉せず壁面に沿って水平方向に噴射していく様子が見られ、広域に噴霧を分散させることができる。しかし、コールドウォール式の CVD 装置で壁面に沿って 150 deg.のように蒸気を供給した場合、低い壁面温度により成膜原料が凝縮し微粒子生成により成膜不良を引き起こす。また、ホットウォール式 CVD 装置では壁面に設置したヒータからの熱により壁面上で成膜原料が熱分解し微粒子を生成する<sup>(12)</sup>。これらより 150 deg.スリットは成膜不良を引き起こす可能性がある。一方、120 deg.スリットは 150 deg.より小さな噴霧の広がりではあるが噴霧同士の干渉もなく、壁面からの熱による成膜原料の熱分解および凝縮もないと思われる。よって、200 mm 以上の大面積ウエハに対応可能なスリット間角度は 120 deg.であるといえる。

## 5. 結論

本論文は直径が 200 mm 以上の大面積ウエハに成膜可能なスリットノズル噴射弁の製作とその評価を目的としている。はじめにシングルスリットノズル噴射弁においてスリット角度が噴霧形状、蒸発特性に及ぼす影響について背景光撮影、LIF 法と Mie 散乱光同時撮影により調べ、スリット角度を評価した。その結果を踏まえ、大面積ウエハに対応可能なダブルスリットノズル噴射弁を製作し、背景光撮影画像よりスリット間角度を評価した。本実験で得た結論を以下に示す。

(1) シングルスリットノズル噴射弁において噴射期間中ではスリット角度は噴霧の広がりに大きく依存し、75 deg.では液膜が認められ、180 deg.では噴霧は広域に分散する。噴射終了後では 75 deg.は 180 deg.より開口断面積が小さいため、サック内に残存した溶液が噴出する。これより CVD 成膜に使用するスリット角度は噴霧が広域に分散した後だれのない 180deg.が望ましい。

(2) ダブルスリットノズルのスリット間角度が 90 deg.では噴霧は広域に分散せず、蒸発特性が悪い。150 deg.以上では噴霧はチャンバ壁面に沿う形で形成される。この場合、壁面からの熱により成膜原料が熱分解および凝縮し、成膜不良を引き起こす。一方、120 deg.は噴霧の干渉もなく、壁面の熱の影響による成膜原料の熱分解、凝縮も少ない。そのため、200 mm 以上の大面積ウエハに対応可能なスリット間角度は 120deg.であることが分かった。

## 文 献

- (1) 米原隆夫, 近江和明, 中山潤, 坂口清文, 佐藤信彦, 片山憲二, 柳田一隆, 柿崎恵男: 0.1 $\mu$ m 時代の高品質 SOI ウエハ技術“, 応用物理学会誌, 71-9 (2002), 1102-1111.
- (2) Krumdiek, S., Raj, R., Growth Rate and Morphology for Ceramic Films by Pulsed-MOCVD, Surface and Coating Technology, 141 (2001), 7-14.
- (3) Porporati, A., Roitti, S., Sbaizero, O., Metalorganic Chemical Vapor Deposition of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Films, Journal of The European Ceramic Society, 23 (2003), 247-251.
- (4) Boer, H., J., Liquid-Injection System Based on Mass Flow Controllers, Solid State Tech., 1996-3 (1996), 149-150.
- (5) Kawaharamura, T., Nishinaka, H., Kametani, K., Masuda, Y., Fujita, S., Fabrication of ZnO Thin Films by Mist-CVD, H3, 25<sup>th</sup> Electronic Material Symposium, (2006), 208-209.
- (6) Oshima, M., Tominaga, K., Matsuda, K., Senda, J., Ishida, K., Proposal of Flashing Spray Process by use of Mixed Material Solution, 24<sup>th</sup> Electronic Material Symposium, (2005), 137-140.
- (7) Senda, J., Kimura, D., Tsuchida, T., Oshima, M., Terasaka, M., Tominaga, K., Yamagishi, Y., Nakao, M., Ishida, K., Fujimoto, G. H., Construction of New CVD Evaporation Supply Method by Using Flash Boiling Spray with Mixed Solution, The 11th ILASS - Asia, (2007), 210-217.
- (8) Oshima, M., Komeda, A., Tominaga, K., Nakao, M., Shimizu, T., Senda, J., Ishida, K., New Supplying Evaporation Precursor Method with CVD, Heat Transfer - Asian Research, 38-5 (2009).
- (9) 大嶋元啓, 米田有紀子, 富永浩二, 中尾基, 清水哲夫,

千田二郎, 石田耕三: フラッシングスプレーCVD 法による大面積ウエハへの Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 膜の成膜, J. Ceramic Society of Japan, 8-115 (2007), 498-503.

- (10) 大嶋元啓, 木村大一郎, 土田倫也, 千田二郎: フラッシングスプレーCVD 法を用いた HfO<sub>2</sub> 薄膜の作成, 電気学会論文誌 A, 6-128 (2008), 456-457.
- (11) 大嶋元啓, 福島大地, 千田二郎, 石田耕三: 減圧沸騰噴霧の適用による CVD 新気化供給法の提案-HfO<sub>2</sub> 膜表面におよぼす噴射条件の影響一, 日本機械学会年次大会, 名古屋工業大学, 2010 年 9 月.
- (12) 日本半導体製造装置協会: ウェーハプロセス, 2012 (平成 24) 年度版 半導体製造装置技術ロードマップ報告書 (2012), 1-4.



宮本 英典  
同志社大学 大学院  
工学研究科 機械工学専攻  
博士課程前期課程 在学  
〒610-0321  
京都府京田辺市多々羅都谷 1-3

Tel : 0774-65-7742  
Fax : 0774-65-7743

略歴 : 2010 年

同志社大学工学部エネルギー機械工学科 卒業  
同志社大学大学院 工学研究科 機械工学専攻 博士前期課程 在学

現在



千田 二郎  
同志社大学 理工学部  
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  
1990 年  
1992 年  
1994 年  
1998 年

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

非正常噴霧や噴霧燃焼場の工学的計測, モデリング, 燃焼設計手法による低エミッション燃焼法の提案, 水素ディーゼル機関, バイオディーゼル燃料に関する研究に従事.



大嶋元啓  
福井工業大学 工学部  
機械工学科 講師  
〒910-8505  
福井県福井市学園 3 丁目 6 番 1 号

Tel : 0776-29-2709  
Fax : 0776-29-7891

略歴 : 2008 年 同志社大学大学院工学研究科機械工学専攻 博士後期課程修了, 博士 (工学)  
同年 福井工業大学工学部機械工学科講師

エネルギー変換, 減圧沸騰噴霧のモデリング, 減圧沸騰噴霧を用いた薄膜形成および微粒子形成手法の提案に関する研究に従事.



松下 雅哉  
同志社大学 大学院  
工学研究科 機械工学専攻  
博士課程前期課程 在学  
〒610-0321  
京都府京田辺市多々羅都谷 1-3

Tel : 0774-65-7742  
Fax : 0774-65-7743

略歴 : 2011 年 同志社大学工学部エネルギー機械工学科 卒業  
現在 同志社大学大学院 工学研究科 機械工学専攻 博士前期課程 在学



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

略歴 : 1970 年  
同年  
1986 年  
2002 年

同志社大学大学院工学研究科博士前期課程修了  
(株)堀場製作所に入社  
同志社大学博士号取得  
現職