

Optimization of Nozzle Shape by Flashing Spray CVD Method

Motohiro OSHIMA*, Akiko KOMEDA*, Koji TOMINAGA**, Motoi NAKAO***, Tetsuo SHIMIZU****,
Jiro SENDA* and Kozo ISHIDA**

(Received April 3, 2007)

The authors proposed the novel chemical vapor deposition (CVD) by using flash boiling spray. In the present study the flashing spray CVD (FS-CVD) is expected to improve several kind of problems such as decomposition of the precursor at vaporizer and supply line. With the proposed method, the liquid precursors are supplied directly through an injector, which is installed at the CVD chamber as an unsteady and intermittent spray into lower ambient chamber. Furthermore, low volatile precursors can be converted into higher volatile properties by mixing the volatile solution at the vapor-liquid equilibrium. In the experiment, TEOS and n-pentane mixed solution were used. The best nozzle shape was estimated from magnification photography image, vapor distribution, evaporation characteristics, and liquid penetration. All of which were taken by the image of LIF and Mie scattering, where the film is formed by FS-CVD with optimized nozzle.

Key words : flash boiling, spray, two phase region, chemical vapor deposition, injector, Mie scattering, LIF

キーワード : 減圧沸騰, 噴霧, 二相領域, CVD, インジェクタ, Mie 散乱, LIF

フラッシングスプレーCVD法におけるノズル形状の最適化

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

1. はじめに

従来, CVD (Chemical Vapor Deposition) 法では沸点の高い液体成膜原料を使用する場合, 気化器において多大な気化エネルギーを必要とし配管内の

温度不安定性により成膜原料が熱分解し配管内においてパーティクルが発生するという問題の解決が課題であった. これらの問題点を解決するため我々は FS-CVD (Flashing Spray CVD) 法を提案してき

*Department of Mechanical Engineering, Graduate School of Engineering, Doshisha University, Kyoto

Telephone:+81-774-65-7742, Fax:+81-774-65-7743, E-mail:jsenda@mail.doshisha.ac.jp

**HORIBA, Ltd, Kyoto

Telephone:+81-75-313-8121, Fax:+81-75-321-5648

***Kyushu Institute of Technology

Telephone:+81-93-884-3608, Fax:+81-93-884-3608

****HORIBA STEC Inc, Kyoto

Telephone:+81-75-693-2323, Fax:+81-75-693-2343

た⁽¹⁾。FS-CVD 法の概略図を図 1 に示す。FS-CVD 法は成膜原料と低沸点有機溶剤の 2 成分からなる混合溶液を用い、インジェクタから間欠的に溶液をチャンバに直接、減圧沸騰噴霧により気化供給し成膜する手法である。本手法はインジェクタの使用により気化器が不要であり、原料の使用量を削減できる。また、出発原料には高沸点である成膜原料に低沸点有機溶剤を混合した溶液を用いるため気液平衡理論により成膜原料を低沸点化することが可能である。FS-CVD 法には図 2 に示す出発原料、ノズル、減圧沸騰噴霧といった大きく分けて 3 つの成膜パラメータが相互に関係して成膜結果である膜特性に影響を及ぼしている。これらの成膜パラメータを最適化することにより膜特性を向上することが出来ると考えられる。そこで、本報では蒸気濃度分布を左右するノズル形状の最適化を行うことを目的とした。ノズル形状の違いによる減圧沸騰噴霧の気化状態を簡易的に把握するため、雰囲気圧力の変化による噴射弁近傍における減圧沸騰噴霧の拡大撮影を行い目視により噴霧の形成を把握した。そして、詳細に噴霧形状の変化を把握するため LIF 法と Mie 散乱光の同時撮影をおこない、準定量的評価により雰囲気圧の変化による蒸発特性、噴霧の空間分布、液相ペネトレーションを評価した。これらの結果より FS-CVD 法に最適なノズルを選定し、そのノズルを用いて FS-CVD 装置により成膜を行った。

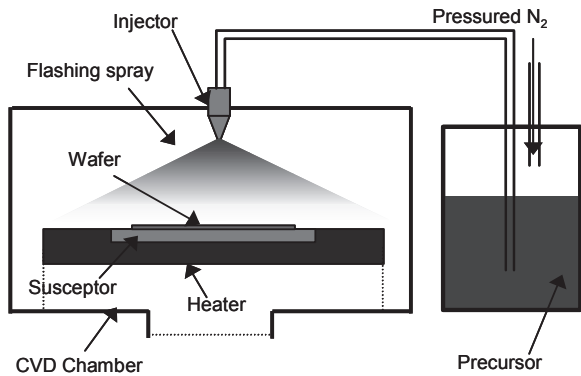


Fig.1. Schematic image of FS-CVD method.

2. 実験装置および実験条件

2.1 噴孔近傍における拡大撮影

本実験で用いた光学撮影系を図 3 に示す。容器内は真空ポンプ（ライボルト製、排気速度：1500l/min）により排気され、圧力は装置側面に取り付けられたピラニゲージ真空計（佐藤真空：PG-D3A）により測定される。本装置は実際の減圧 CVD チャンバを模擬したものであり数 Pa までの真空圧力に減圧することが可能である。光源には Nd:YAG レーザー（Spectra-Physics, Quanta-Ray 社製, PIV400）の第二高調波である 532nm を使用した。光源から出たレーザー光はピンホールを通過し、片凸レンズ（焦点距離：40mm）により集光後、装置内へ照射

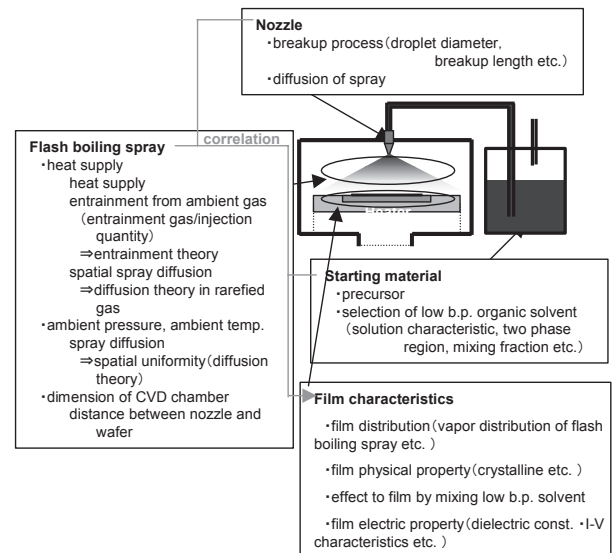


Fig.2. Deposition parameter of FS-CVD method.

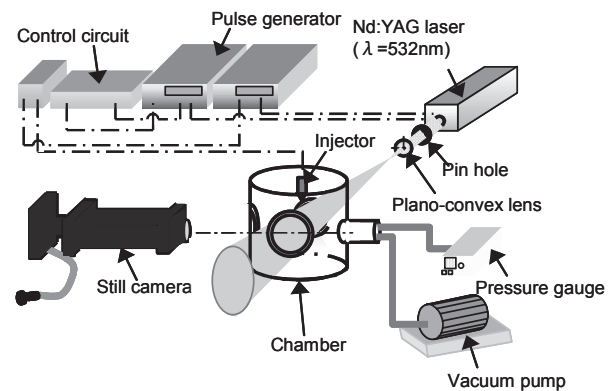


Fig.3. Optical system for magnified photography.

される。撮影系はレーザー照射方向と垂直に設置しニッコールレンズ (200mm, $f=4$) にベローズを介しスチルカメラにより撮影を行った。なお、レーザー強度は 310mJ/pulse である。撮影視野は噴孔より 20mm×20mm であり拡大倍率はフィルム面上で 2 倍である。

2.2 LIF 法と Mie 散乱光同時撮影による蒸気濃度分布の把握

減圧沸騰噴霧における TEOS のガス濃度の噴霧軸縦断面分布を把握するため LIF 法と Mie 散乱光の同時撮影を行った。LIF 法と Mie 散乱光の同時撮影の光学系を図 4 に示す。光源には ND:YAG レーザー (Spectra-Physics 社製, Quanta-Ray, PIV400) の第四高調波である 266nm を用いた。励起光源より照射されたレーザーはピンホールを通過後, 2 枚のシリンダリカルレンズ ($f=1000$ [mm], 100[mm]) によりシート光にされ, 噴霧中心軸縦断面に入射される。カメラはレーザーシート光入射方向に対して直角な方向に 2 台のイメージインテンシファイア (浜松フォトニクス: C4078 以下 I.I.) 付 CCD カメラ (C9164-01) を左右対称に設置し撮影を行なった。レンズおよびフィルタには UV-Nikkor (焦点距離 105[mm]) を用い, 光学干渉フィルタ (蛍光側: 透過中心波長 308[nm], 半値幅 10[nm], Mie 散乱光側: 透過中心波長 266[nm],

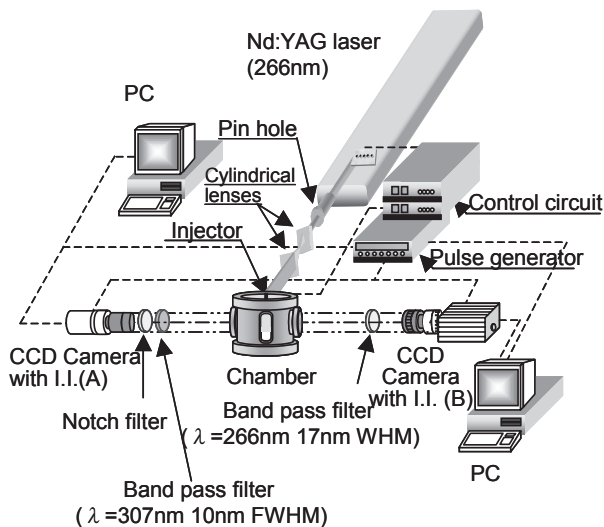


Fig.4. Optical system for LIF and Mie scattering.

半値幅 17[nm]) を用いた。また, Mie 散乱光側カメラには, 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。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 社製, Model DG535) により 30[ns]に設定した。得られた LIF および Mie 散乱光画像は PC へ転送される。

2.3 実験条件

本実験における実験条件を表 1 に示す。溶液には成膜原料である TEOS (テトラエトキシシラン: $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, 沸点: 441K) と低沸点有機溶剤である n-ペンタン (C_5H_{12} , 沸点: 309K) を混合した溶液を用いた。TEOS, n-ペンタンの混合割合はモル分率で 0.4:0.6 である。使用したインジェクタは 24 孔プレート型ノズル (以下, 多孔ノズル), スワールノズル, スリットノズルである。噴射圧 P_{inj} は 0.42MPa 一定とした。雰囲気気圧 P_{amb} は実際の成膜条件下を模擬するため, $P_{amb}=17, 40, 60, 100$ Pa とした。LIF 法と Mie 散乱光同時撮影については $P_{amb}=17, 40, 60, 100, 250, 500, 1000, 2000$ Pa とした。図 5 に実験条件を圧力-温度線図上に表したものを示す。 $P_{amb}=1000, 2000$ Pa は二相領域内であり, $P_{amb}=500$ Pa 以下の条件は飽和気体蒸気圧以下の圧力雰囲気場である。噴射量は各ノズルとも 1.8mg と一定にするために噴射期間を変化した。

Table1. Experimental conditions.

Precursor of mixture	TEOS+n-Pentane		
Mole fraction of n-Pentane	0.6		
Dopant	1,2,4-Trimethyl Benzene (5[vol%], $T_b=432$ [K])		
Nozzle type	Slit	Swirl	Multi hole
Ambient pressure [Pa]	17, 40, 60, 100, 250, 500*, 1k*, 2k*		
Injection pressure [MPa]	0.42		
Injection quantity [mg/pulse]	1.8		
Injection during [ms]	3.0	2.4	1.8

3. 巨視的撮影による噴霧評価と準定量的評価による減圧沸騰噴霧の最適化

3.1 噴孔近傍拡大撮影による噴霧の巨視的評価

P_{amb} の変化による各ノズルから噴射される減圧沸騰噴霧の推移を図 6 に示す。撮影時期は時間 t を噴射時間 t_{inj} で除した無次元時間 $t/t_{inj}=0.4$ である。この図より各ノズルとも P_{amb} の変化による噴霧形状の大きな変化が見られなかった。これは本実験における P_{amb} が混合溶液の飽和気体蒸気圧より十分低いためであると考えられる。同じ P_{amb} において各ノズルを比較すると多孔ノズルはスワールノズル、スリットノズルと比較し噴孔近傍から液滴が広範囲にわたり多くみられる。これは噴霧形状の相違が減

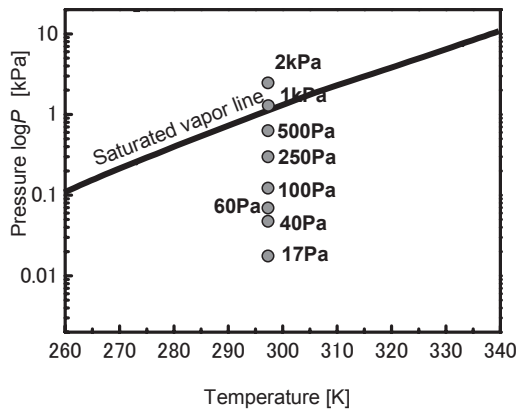


Fig.5. Experimental conditions on P-T diagram.

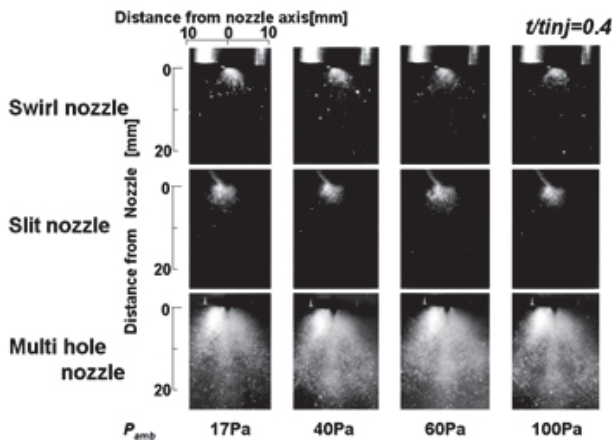


Fig.6. Flash boiling spray pattern taken by magnification photography.

圧沸騰現象に影響を及ぼしていると推測される。スリットノズル、スワールノズルは主に液膜分裂により微粒化が促進され、多孔ノズルは主に液柱分裂により微粒化が促進される²⁾。そのため、雰囲気気体との接触面積が小さい多孔ノズルでは、減圧沸騰が抑制され液滴が多数存在したのではないかと考える。

3.2 LIF+Mie 散乱光同時撮影による撮影結果

LIF 法 Mie 散乱光同時撮影の結果を図 7 に示す。撮影時期は $t/t_{inj}=0.4$ である。この図は LIF 撮影画像から Mie 散乱光撮影画像の噴霧液相部を差し引いた画像であり TEOS のみの蒸気濃度分布を示している。液相部は前節で述べたとおり $P_{amb}=17\sim 100\text{Pa}$ では P_{amb} の変化による相違は見られない。また、気相部においては $P_{amb}=250\text{Pa}$ 以下では各ノズルとも大きく相違が見られないが、二相領域内である $P_{amb}=1, 2\text{kPa}$ と飽和蒸気圧以下である $P_{amb}=500\text{Pa}$ 以下の画像を比較した場合、噴霧形状と蒸気濃度分布に相違が見られる。二相領域内では溶液の完全気化が達成されないため蒸気化が不十分であり、 $P_{amb}=500\text{Pa}$ 以下では飽和気体蒸気圧以下であるため蒸気濃度分布に相違が表れたものと思われる。各ノズルの蒸気濃度分布を比較したところ多孔ノズルは他のノズルと比較し蒸気濃度の濃い部分が液相部先端に見られる。これは雰囲気気との混合が促進されていないため減圧沸騰が抑制された結果、蒸気濃度が濃い部分が存在したと考えられる。

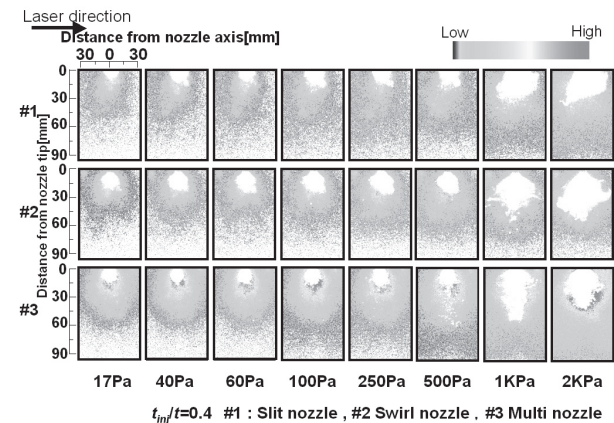


Fig.7. Pressure change of flash boiling spray.

3.3 雰囲気圧力の変化による噴霧特性への影響

各インジェクタより噴射された噴霧特性を詳細に把握するため、LIF+Mie 散乱光同時撮影結果より定量的解析を行い、噴霧の蒸発特性、蒸気濃度の均一性、噴霧の空間的分布、液相ペネトレーションより評価を行った。

3.3.1 蒸発特性

気相の蛍光輝度面積 A_g を気液二相からなる噴霧全体の蛍光輝度面積 A_g+A_l で除して、噴霧全体に対する蒸発割合 ϕ_E を求め、TEOS の蒸気化を測る指標とした。圧力変化による ϕ_E の変化を図8に示す。各ノズルにおいて飽和気体蒸気圧付近より急激に ϕ_E が増加するが、100Pa 以下においてはほぼ一定の値をとることが分かる。これは飽和気体蒸気圧以下の雰囲気圧になると減圧沸騰が促進され蒸気化が進むが飽和気体蒸気圧より十分低い $P_{amb}=100\text{Pa}$ 以下においては減圧沸騰による蒸発が抑制されると思われる。各ノズルにおける ϕ_E を比較した場合、多孔ノズルとスリットノズルの ϕ_E は本実験の P_{amb} ではほぼ同等であったがスワールノズルは他のノズルと比較し ϕ_E が低い。これは噴霧形状の違いにより雰囲気より熱量を奪え切れなかったため蒸気化が抑制されたものと思われる。

3.3.2 蒸気濃度の均一性

本実験ではLIF画像より得られた噴霧縦断面の蒸

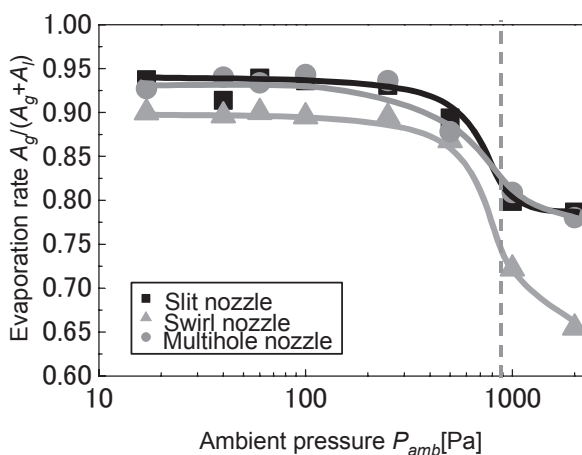


Fig.8. Pressure change with evaporation rate.

気相の均一性を調べるために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。標準偏差は以下の式で与えられる。

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

S_a : 標準偏差, $I(i)$: 輝度値, n : 輝度値の総数

図9に噴射終了後からの圧力変化における気相の標準偏差を示す。この図より各ノズルとも飽和気体蒸気圧以下においては圧力変化による影響は見られない。各ノズルの標準偏差を比較したところ多孔ノズルがスワールノズル、スリットノズルと比較し増大した。これは図7からも分かるように液相先端部に蒸気濃度の濃い領域が存在するためである。減圧沸騰領域においても蒸気濃度分布は噴霧形状に依存すると考えられる。

3.3.3 噴霧の空間的な分布

噴霧の空間的な広がりの評価をするため、本実験では統計力学的エントロピを用いた。統計力学的エントロピ S は以下の式より算出される^③。

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

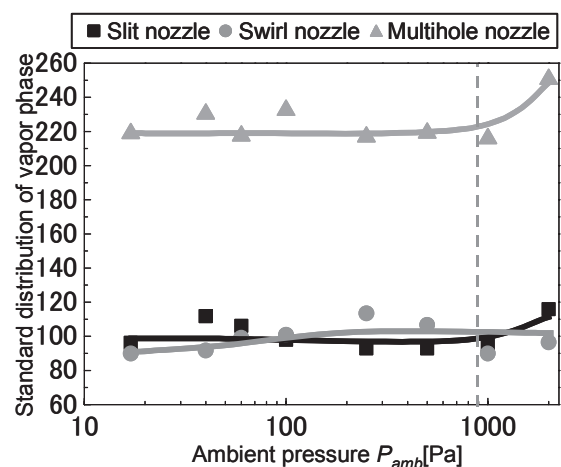


Fig.9. Pressure change of standard distribution of vapor phase.

I_{max} : 最大輝度値, $I_i (= \sum I(i))$: 全メッシュの輝度和, M : ピクセル数

図 10 に圧力変化による S の推移を示す。スリット、スワールノズルは圧力変化による影響が見られなかった。一方、多孔ノズルにおいては飽和気体蒸気圧以下の圧力では増加の傾向をもち飽和気体蒸気圧では一定となった。通常、気体の拡散は温度と圧力の関数である拡散係数により定義されるため、雰囲気圧の低下に伴い拡散係数が増大し拡散速度が上昇する⁶⁾。しかし、本実験の雰囲気圧力では気体の拡散が圧力に依存していないため希薄流体といえる。そのため、減圧場におけるクヌーセン数 K_n を計算した。 K_n は $P_{amb}=17\text{Pa}$ の場合、 $K_n=2.5 \times 10^{-3}$ であるためクヌーセン領域ではないが、ほぼクヌーセン領域といえる。

3.3.4 液相ペネトレーション

噴霧の液相ペネトレーションを計測した。圧力変化による液相ペネトレーションの推移を図 11 に示す。飽和気体蒸気圧付近において、液相ペネトレーションは極大値をとる。この傾向は千田ら⁶⁾が n-ペンタン、n-ヘキサン単体で行った実験結果と一致する。また、 P_{amb} が 100Pa 以下の雰囲気圧においては各ノズルにおいて減少するもののほぼ一定の値をとる。これは飽和気体蒸気圧より十分減圧場の P_{amb}

では減圧沸騰は緩慢になり液相ペネトレーションの減少が抑制されたと考えられる。このことより、CVD での成膜では 100Pa 以下が望ましい。なお、ノズルによって相違が見られるのは噴霧形状に起因し、特に多孔ノズルは他のノズルと比較し噴霧が広域に広がらず飽和期待蒸気圧付近においてペネトレーションが増大する結果となった。

3.3.5 ノズルの選定

FS-CVD 法では広範囲に均一な薄膜を成膜するため混合溶液を減圧沸騰により瞬時に気化させかつ広域に拡散させることが重要である。スリットノズルは他のノズルと比較し、噴霧の拡散がよく噴霧の蒸気濃度分布も均一であり蒸発特性も良いため成膜に適したノズルと言える。

4. 選定ノズルによる成膜実験

4.1 成膜実験

前節で最適化したスリットノズルを FS-CVD 法に用い成膜実験を行った。FS-CVD 装置の諸元および概略図をそれぞれ表 2, 図 12 に示す。本装置は到達真空度 $266 \times 10^{-7}\text{Pa}$ 程度であり、成膜可能な最大ウエハ直径は 300mm (12 インチ) である。基板温度はウエハ外周と内側の独立 2 ゾーンで制御が可能であり最高 973K まで昇温することが可能である。なお、基板温度分布は 973K においては $\pm 10\text{K}$ であ

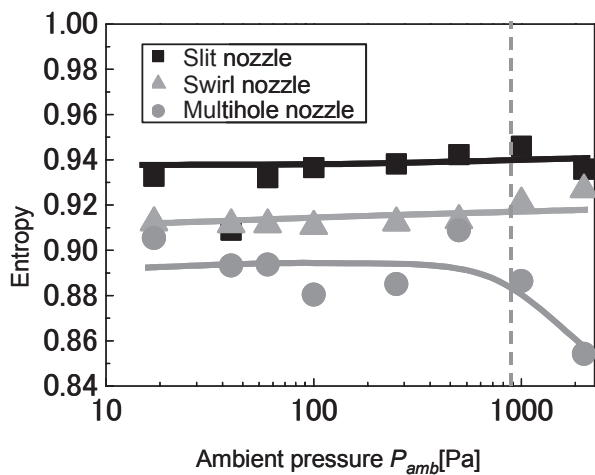


Fig.10. Entropy change by pressure.

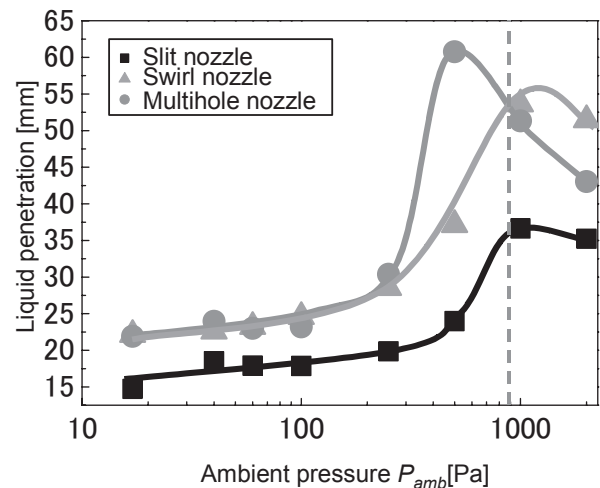


Fig.11. Liquid penetration change by pressure.

る。本実験では 200mm (8 インチ) ウエハを用い、溶液を噴射時間 $t=1\text{ms}$ で噴射周期 1Hz を 500 回噴射し SiO_2 膜を成膜した。なお、基板温度は 923K である。

4.2 雰囲気気圧の変化による膜厚分布への影響

スリットノズルにより成膜を行った薄膜の膜厚を単光エリプソメータ ($\lambda=633\text{nm}$) により X-Y 方向の膜厚分布を測定した。その結果を図 13, 図 14 に示す。膜厚は $P_{\text{amb}}=260\text{Pa}$ においては 71.5nm であり膜厚分布は $\pm 16\%$ であった。前節の結果より 260Pa は気化が不十分であり、蒸気濃度も大きいた

めミストのままウエハに到達し不均一な膜厚になったと推測することができる。 $P_{\text{amb}}=260\text{Pa}$ では 67.1nm であり膜厚分布は $\pm 7\%$ であった。ノズルから噴射された溶液が 260Pa の場合と比較し、気化効率も良く、液相面積も少ないため、減圧沸騰現象によりほぼ完全気化した均一なガスがウエハに到達した結果であると考えられる。

5. FS-CVD 法における成膜パラメータ最適化への検討

本実験ではノズルは非常に気化効率を左右するため非常に重要なパラメータであると考え、スリット、

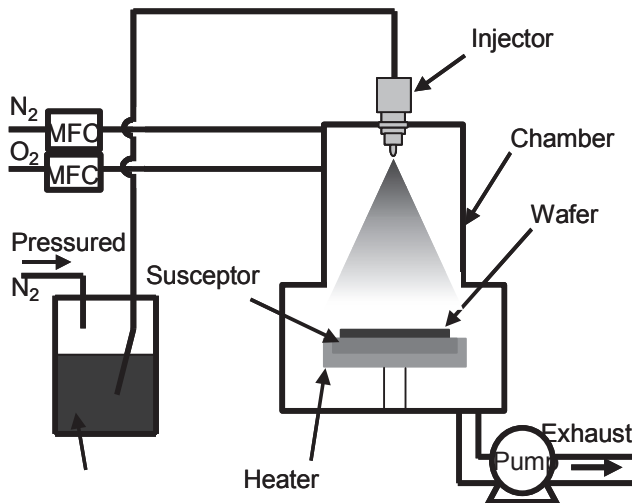


Fig.12. Schematic image of FS-CVD system.

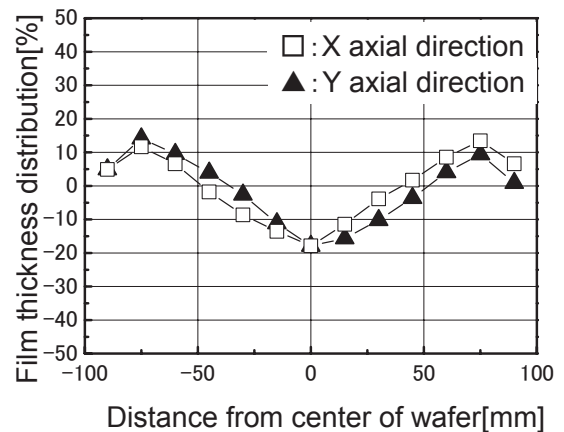
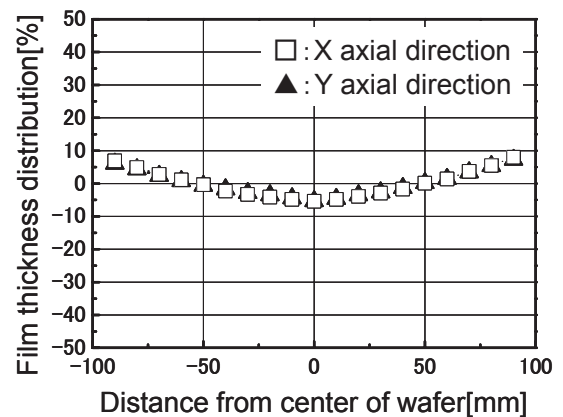


Fig.13. Film thickness distribution at $P_{\text{amb}}=250\text{Pa}$.

Table 2. Deposition conditions.

Precursor	TEOS+n-Pentane
Mole fraction of n-Pentane	0.6
N_2 flow rate [l/min]	1
O_2 flow rate [l/min]	1
Substrate temperature [K]	923
Nozzle type	Slit nozzle
Injection frequency [Hz]	1
Injection cycle	500
Distance from nozzle tip [mm]	300



スワール、多孔ノズルを用い光学撮影により評価を行ってきた。そのほかの FS-CVD 法のパラメータである雰囲気圧、低沸点材料、混合割合、噴射量も薄膜へ大きな影響を及ぼすと推測できる。そのため、これらの膜への影響度を調べ、最適値を導出しなければならない。今後、FS-CVD 法の確立のためにはこれらの雰囲気圧、低沸点材料、混合割合、噴射量を最適化する必要がある。

6. 結言

本報では多孔ノズル、スリットノズルから噴射される減圧沸騰噴霧を簡易的に噴孔近傍において拡大撮影により把握した。また準定量的評価を行うため LIF と Mie 散乱光同時撮影を行い、雰囲気圧の変化による噴霧の形状変化を蒸発特性、蒸気濃度分布、噴霧の空間的分布、液相ペネトレーションおよび液相面積より各ノズルから噴射される噴霧形状の評価を行った。また、これらの結果より FS-CVD 法に最適なノズルを選定し FS-CVD 法により成膜を行った。その結果、以下の知見を得た。

(1) 気化率は噴射中においては飽和気体蒸気圧以下では周囲気体からの熱供給が不足し減圧沸騰が抑制される。

(2) 蒸気濃度の均一性はノズル形状による噴霧の分裂形態の違いが明確に現れた。主に分裂が液膜分裂であるスリット、スワールノズルは均一な蒸気濃度分布を形成する。

(3) 噴霧の空間的分布を統計力学的エントロピーにより評価した。その結果、本実験の雰囲気圧では噴霧の拡散は圧力に依存しないことが分かった。このことより本実験において噴霧は希薄流体の挙動を示す。

(4) 噴霧に存在する液相を液相ペネトレーションより評価した。飽和気体蒸気圧付近で極大を示した。これは単成分溶液の場合と一致する。

(5) スリットノズルは他のノズルと比較して噴霧が広域に拡散し液相の面積も少ないため、成膜に適

したノズルと言える。

(6) FS-CVD 法にスリットノズルを用い成膜したところ、本ノズルは気化効率が上昇し均一なガスを形成するため、均一な膜厚分布を持つ薄膜を形成することが可能となった。

この研究は近畿経済産業局平成 16, 17 年度地域新生コンソーシアム研究開発事業「混合溶液を用いた減圧沸騰噴霧による CVD 新気化供給装置の開発」委託業務として行った。ここに謝意を表す。

参考文献

- 1) 大嶋元啓, 松田耕一郎, 清水哲夫, 千田二郎, 石田構三, 同志社大学理工学研究報告, 46-2, 17-28
- 2) 鈴木孝司, 谷泰臣, 徳富寛, 微粒化, 13-41, 136-147 (2004)
- 3) 池田和義, 「統計熱力学」, (協和出版, 東京, 1992), 7-31
- 4) 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)
- 5) 宝沢光紀, 都田昌之, 菊地賢一, 米本年邦, 塚田隆夫, 「拡散と移動現象」, (倍風館, 東京, 1996), 47-65
- 6) 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, 92-0110, 2919-2924(1992).