

# 卒業論文要旨

## ミスト CVD 法における成膜工程自動化に向けた装置開発

システム工学群

川原村研究室 1220069 小松 正彦

### 1. 背景

デジタル化の波が押し寄せている昨今、スマートフォンなど多くの電気機器が半導体デバイスの進化およびその搭載数増加によって高性能かつ高機能化している。半導体デバイスの需要が加速している現代において、COVID-19 のパンデミックによるテレワークの普及で明らかな電子端末の需要増加が起こり、以前から供給体制に余裕のない状態であった半導体が不足に陥った。この問題への対応策として、半導体製造の生産効率の上昇、あるいは単なる生産数の増加が考えられるが、一方それと同時に環境対策も考慮しなければならない。COP26<sup>(2)</sup>で「産業革命前からの気温上昇を 1.5 度に抑える努力を追求する」ことが宣言されたことは記憶に新しい。一秒間に 20 兆個もの半導体トランジスタを生産していると言われている半導体製造においても、かなり高水準の省エネルギー化を進めなければならないことは容易に想像がつく。そこで本研究では、半導体製造の成膜工程において、製造効率の向上と環境負荷を低減できる手法としてミスト CVD 法に注目し、製造設備への導入・運用に向けて溶液補充の自動化を試みることにした。

### 2. ミスト CVD 法

ミスト化学気相成長(Mist Chemical Vapor Deposition, 以下ミスト CVD)法とは、液体の原料を超音波によりミスト化し、搬送ガスを用いて反応炉まで搬送、希釈ガスを用いて反応炉内の原料濃度を調整し、熱などのエネルギー支援により化学反応を起こし、基板上に薄膜を成膜する手法である。ミスト CVD 法はその特徴から CVD 法と液相成長法の中間の位置付けであり、真空を必要とせず大気圧下での成膜が可能である。そのため、他の成膜方法と比較すると、装置を真空にする必要がないため、単純な装置構成で省エネルギーでありながら、時間的効率に優れた成膜が可能となっている。

#### 2.1 自動化

従来のミスト CVD 法では、実験条件の各項目(ガス流量、成膜温度等)の入力値やそれらのオン/オフは手動で行われており、それらの動作による誤差は少なからず存在していた。そこで、成膜工程の多くが自動化された。自動化することによるメリットとして以下のようなことが挙げられる。

- 成膜過程の統一化および再現性の向上
- 人為的ミスの防止
- 成膜効率の向上

一方、溶液補充は未だに手動で行っている。溶液補充の自動化は成膜効率の大幅な改善だけでなく、手動補充による溶液補充量のぶれが実験結果へおよぼす影響を排除、さらには噴霧器内の液面変化に伴う霧化量の変化<sup>(3)</sup>を低減できるため必要不可欠な技術である。そこで本研究では、溶液補充の自動化に向けて「溶液自動補充器」の開発を目指す。

### 3. 溶液自動補充器

#### 3.1 構造

図 1 のように、溶液自動補充器(Automatic solution refilled)では穴明け加工を施したアイボーイ(容量：250 ml)を溶液タンク(Solution tank)とし、接合部固定器(Joint jig)によりノズルと固定する。

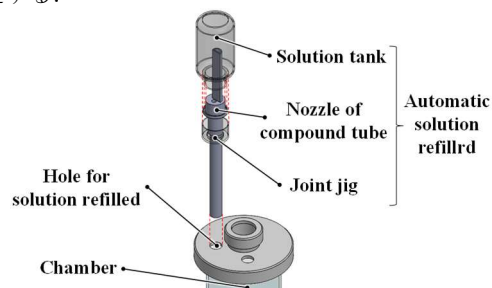


Fig. 1 System configuration

ノズルは単管(空気と溶液が同じ管を通る)構造ではなく、溶液が通る管(以下、溶液管)と空気を通る管(以下、空気管)が個別に存在する複合管構造を採用した。

#### 3.2 補充の仕組み

補充器を用いることで溶液が自動的に補充される仕組みを以下に示す。

- ① 噴霧を行うことで噴霧器内の原料溶液がミスト化し反応路に搬送されるため、噴霧器内の液面が低下する
- ② 空気管から補充器内に空気が流入すると同時に、溶液が噴霧器内に流出する
- ③ 噴霧器内の液面が上昇することで空気管が閉じられ、補充器内に空気が流入しなくなる。このとき溶液の流出は止まらない
- ④ 補充器内が陰圧になることで溶液に作用する圧力差と管内壁からかかる表面張力の和が重力と釣り合うことで補充が停止する

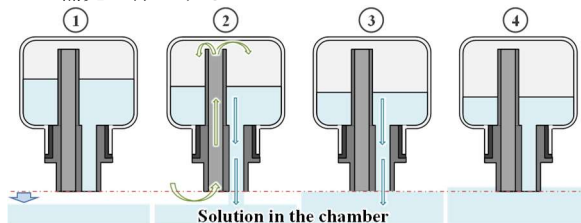


Fig. 2 Mechanism of automatic replenishment

### 4. 実験

#### 4.1 自動化による時短率の調査

溶液補充を自動化することの意義を確かめるため、典型的な成膜実験として ZnO 薄膜<sup>(4)</sup>の形成における成膜インターバルと溶液補充に要する時間を測定した。成膜実験は 10 回連続で行い、成膜 1 回あたりの溶液補充が占める割合を算出した。その際のタイムラインを図 3 に示す。

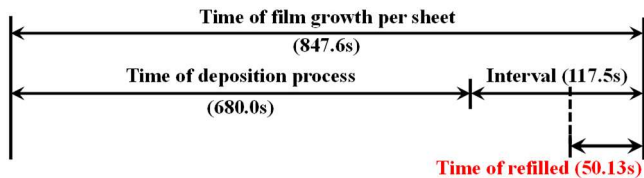


Fig. 3 Percentage of solution replenishment

計算結果から、補充器により自動補充が可能となると噴霧器が1個だけの時でも従来の約6%の時間を削減できることが明らかとなった。

#### 4.2 簡易実験

本研究では、複合管構造式ノズルを設計するために簡易実験を行った。本稿では簡易実験の結論のみ記載し、詳しくは本論で述べる。

ノズルは3Dプリンターで形成した。当初、溶液タンクとノズルの接合部から補充器内に空気の侵入が確認されたため、溶液タンクとノズルの接合部を図4の形状にすることで接合部からの空気の侵入を抑制することに成功した。また、溶液管を内径8mmの円形、空气管を可能な限り拡大することで目標通りの補充が可能であることがわかった。

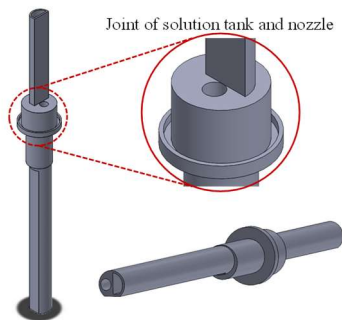


Fig. 4 Model of automatic solution replenisher

#### 4.3 成膜実験 1-水溶液を用いた場合

溶液の補充方法(手動補充と補充器を用いた自動補充)の違いが形成される膜に与える影響を確認するため、ZnO薄膜を形成し、成膜ごとの膜厚変化を調査した。実験条件を表2-C1に示す。

膜厚の測定結果を図5にプロットした。手動補充による膜厚平均が50.2nm、補充器を用いた自動補充による膜厚平均が49.9nmであり、非常に近い値となった。また、手動補充による膜厚誤差は8.70%、補充器を用いた自動補充による膜厚誤差は8.77%となり、手動で注意深く補充した場合と同等の精度で自動的に原料溶液が補充されていることを確認できた。この結果から、手動補充から補充器を用いた自動補充に変更することで、成長速度に影響を及ぼすことなく溶液補充に関する労力と時間を削減することに成功した。

#### 4.4 成膜実験 2-メタノール溶液を用いた場合

先の実験で水溶液を用いた場合、手動で注意深く補充した場合と同等の精度で自動補充できることは確認できたが、ミストCVD法では有機溶液を用いることも多い。そこで本実験では、代表的な溶液としてメタノール溶液について調査することにした。実験条件を表2-C2に示す。

膜厚の測定結果を図6にプロットした。グラフと比較すると明らかであるが、手動により補充した場合と補充器により自動補充した場合では形成したそれぞれのサンプルの膜厚に大きな誤差が確認された。図6に示すように

① 自動補充した際の Sample number 1~5 の急激な膜厚変化

- ② 膜厚が安定してからの手動補充と自動補充の膜厚差
  - ③ 手動補充と自動補充の両方にみられる膜厚変化
- などの特徴が確認された。本稿では①および③についてのみ記載し、詳しくは本論で述べる。まず、①について考察する。メタノール溶液を用いて補充器による自動補充を試みる際、噴霧器に補充器を設置する動作により、噴霧器内の液面が目標とする位置より約6mm程高くなっており、実験中溶液補充は行われることなく液面は低下し続けていたことを確認している。噴霧器内の液面高さを変化させた際の成膜実験より、液面を1cm上昇させることで膜厚が半分ほど低下することがわかっており、液面が約6mm上昇することによる膜厚への影響は非常に大きなものであると推察される。このことから、噴霧器に補充器を設置する動作により、噴霧器内の液面が目標とする位置より高くなっていくことで①が生じたと考えられる。次に、③について考察する。過去のメタノール溶液を用いた際の成膜実験においても③が観測されており、原因の1つに手動補充による補充量の不安定さがあげられていたが、溶液補充器により補充量が安定化しても同様の傾向が観測されている点から、③は補充の不安定さによるものではなく、メタノール溶液の物性値などに伴う特有の傾向であることが特定できた。

Table.2 Experimental conditions

	C1	C2
Source	ZnCl <sub>2</sub>	Zn(acac) <sub>2</sub>
Solvent	H <sub>2</sub> O + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (98 : 2)	Methanol + H <sub>2</sub> O (9 : 1)
Solu. Conc.	0.05 mol/L	0.05 mol/L
c.g. ,N <sub>2</sub>	2.5 L/min	2.5 L/min
d.g. ,N <sub>2</sub>	12.5 L/min	7.5 L/min
Depo. time	10 min	5 min
Depo. Temp.	400 °C	400 °C
Substrate	Quartz	Quartz

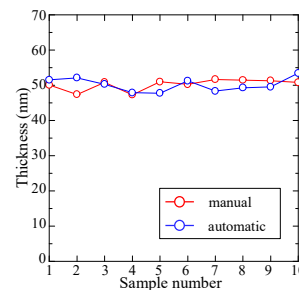


Fig. 5 Thickness transition of films fabricated with an aqueous solution

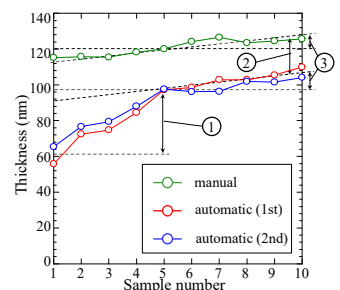


Fig. 6 Thickness transition of films fabricated with a methanol solution

#### 5. 結言

本研究では、半導体製造の成膜工程において、製造効率の向上と環境負荷を低減できる手法としてミストCVD法に注目し、製造設備への導入・運用に向けて溶液補充の自動化を試みた。溶液自動補充器を開発することで溶液補充に関する労力だけでなく成膜工程の時間を少なくとも6%、場合によっては15%も削減でき大幅な生産効率の向上が期待できる。また、補充量の不安定さをなくすことでミストCVD法の成膜条件の最適化に貢献できると考えられる。大学院では溶液タンクの容量拡大や補充器を設置する際の液面誤差の縮小、4.4節の③の詳しい原因解明に取り組んでいきたい。

#### 文献

- (1) T. Kawaharamura: Ph. D. Thesis, Kyoto University, Kyoto (2008)
- (2) 国連気候変動枠組条約第26回締約国会合(COP26)結果概要, 環境省(2021)
- (3) 岡田 雄哉, 高知工科大学修士論文(2019)
- (4) 西美咲, 高知工科大学修士論文(2019)