

Readout

HORIBA Technical Reports

特集 半導体プロセス計測

August 1996 ■ No.13

ダイレクト・リキッド・インジェクション

Direct Liquid Injection

石川 享一

Kouichi ISHIKAWA

(Pages51-56)

株式会社 堀場製作所

ダイレクト・リキッド・インジェクション

Direct Liquid Injection

石川 亨一*

Kouichi ISHIKAWA

【要旨】

半導体の超微細化・高集積化に伴い、TEOS(テトラエトキシシラン)を代表とする有機系金属材料や、 $TiCl_4$ などハロゲン系金属材料がデバイス形成に適用されている。これらの材料は、常温・常圧で液体で、従来の気体の成膜材料とは異なり、チャンパーへの材料導入の際には、一定量を安定かつ迅速に気化させ供給することが必要となる。

本稿では、最新の液体材料気化供給システムを紹介する。材料を液体のままユースポイントの近くまで搬送し、直接気化・流量制御を行う。一般にダイレクト・リキッド・インジェクションと呼ばれるこの手法は、システムの小型化・コストダウンを実現し、かつ従来供給が非常に難しいとされた低蒸気圧材料(高沸点材料)の安定供給も可能にしている。

Abstract

The trend towards ultra-fine patterns and the higher integration of semiconductors is resulting in the increased application of organic metal materials, typified by TESO (tetraethoxysilane) and halogen-based materials such as $TiCl_4$ in the formation of semiconductor devices. These materials are liquid at room temperature and pressure, and differ from conventional gaseous film-forming materials in that they must be vaporized and supplied in fixed amounts stably and quickly when they are introduced into chambers.

This paper introduces the latest liquid material vaporizing and supply systems. Materials are fed near to the using point still intact as liquid, directly vaporized and their flow controlled. This method, generally called "Direct Liquid Injection," not only helps downsize systems and reduce costs, but also stably supplies low-vaporization pressure (high boiling-point) materials that have been regarded as very difficult to supply.

* 株式会社エステック

1. はじめに

最近のCVD(Chemical Vapor Deposition)プロセスでは、選択性やステップカバレッジを良好にし、さらに膜質の多様化に対応するため、さまざまな液体材料が膜形成材料として使用されている。層間絶縁膜形成におけるTEOSやボロン(B)、リン(P)系の有機材料がその代表と言える。さらに、超微細化・高集積化が進むLSIは、現行のスケーリング則で従来材料を使用していくと、膜の物性的限界や特

設計ルール (μm)	0.35	0.25	0.18	0.13	0.1	0.07
ゲート絶縁膜	SiO ₂	SiON/SiO ₂	Ta ₂ O ₅ /SiO ₂			
キャパシタ絶縁膜	Si ₃ N ₄	Ta ₂ O ₅		高誘電率膜		
層間絶縁膜	SiO ₂	SiOF	有機系の低誘電率膜			
ゲート電極	ポリサイド	Ti サリサイド	Coサリサイド又はNiサリサイド			
ソース・ドレイン電極	Si					
配線	AlCu		Cu			
	95	98	2001	04	07	10
	量産の立ち上げ時期 (年)					

表3 LSI設計ルールと導入される新素材
New materials for LSI design rule

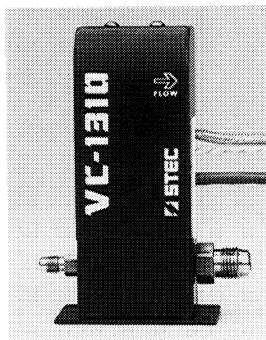


図1 ベーパコントローラ : VC-1310
Vapor controller : VC-1310

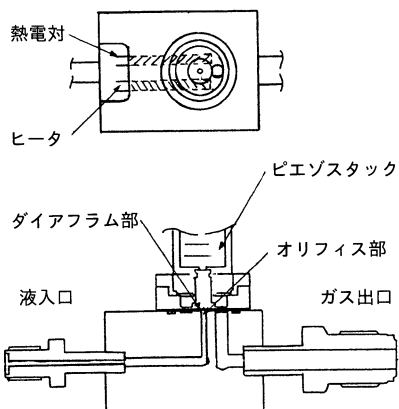


図2 VCの内部構造
Inner structure of vapor controller

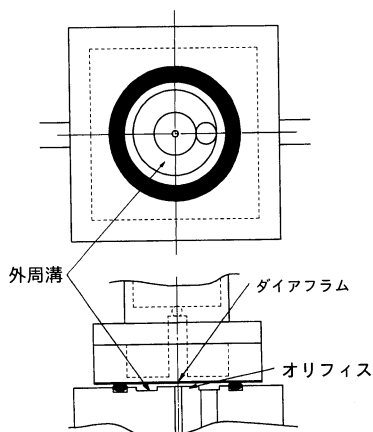


図3 気化部概略
Schematic drawing of vapor point

性劣化を起こす。また、これを避けようとする、デバイス構造やプロセスが複雑化され、LSI 1個当たりのコストが莫大になる可能性があり、新材料の導入が必須にならざるをえない。表1に、LSI設計ルールと導入される材料の展開を示す¹⁾。

新材料での膜形成には、スルーボットやステップカバレッジの優位性から、CVD法が将来にわたり積極的に使用されていく方向で、その際に原料となる液体材料の供給が、今後の半導体プロセスにおけるキーテクノロジーとなる。

液体材料を気化し供給する方法は、一般に、①バブリング、②ベーキング、③ダイレクトインジェクションの3方式に大別できる。

それぞれに独自の特長を有しているが、バブリング法は、制御因子が多くキャリアガスを必要とし、かつ、材料の消費量が変化すると定量再現性に問題が生じやすい。

ベーキング法は、材料の蒸気圧を利用して高温用マスフローコントローラ(MFC)で流量を制御するため、制御因子も少なく安定かつ再現性の高い方式であるが、半面、低蒸気圧材料への対応が困難で、一定容量の加熱タンクを必要とするために装置設計における自由度に限界が生じる。

ダイレクトインジェクションは、最近実用化されはじめた方式で、原料を液体状態で搬送しユースポイント近くで直接気化し、流量制御することを特長とする。(株)エステックでは気化機能と流量制御機能を同時に備えたベーパコントローラを開発し、各種材料の安定供給を可能とした。本器はMFCと同じ感覚で使用でき、ノンキャリアガスタイプ(VC)と、キャリアガス導入タイプ(VS)とをラインアップしており、さらに小型化・ローコスト化により種々のプロセスに対応できる。

2. VC型ベーパコントローラ

2.1 構造

ノンキャリアガスタイプのベーパコントローラ(VC)の外観を図1に、内部構造を図2に示す。SUS-316Lブロック体に液流路が形成されており、導入された液体はオリフィス部を通過しダイヤフラム面との隙間を経由し外部に導出される。オリフィスフラット面とダイヤフラムフラット面との間が気化部となる。気化部を加熱すると、導出側圧力が加えられた熱量に対応する液体材料の蒸気圧より低い場合には、材料は連続的に気化されていく。気化流量(液体流量)の制御は、気化部の開度を駆動体であるピエゾスタック(圧電素子積層体)にて調整することにより行う。加熱にはカートリッジヒータを用い、近傍に位置する熱電対よりフィードバック制御する。

2.2 気化部

図3に気化部の概略を示す。オリフィスセンターから導出された液体は、ダイヤフラム面との間に形成された隙間を、オリフィス外周溝に向かい放射状に拡がって行く。拡がった液体は、隙間での急激な圧力降下によるキャビテーション効力とヒータから与えられる熱効果により、外周溝へ到達する迄に連続的に気化する。気化の安定性は、気化部の構造条件の他に、液体の導入圧力(一次側圧力)が気化する際に生ずる液体の蒸気圧より高いこと、外周溝の圧力が蒸気圧より低く凝縮を起こさないこと、気化に対し十分な熱量を加えることがポイントになる。

2.3 フィードバック系と構成部品

VCは単体では気化制御バルブであるので、定流量の材料供給には流量計からのフィードバックが必要となる。構成を図4に示す。液体流量のフィードバックには液体微量流量計「LF-○○○Aシリーズ」が、ガス流量は高温対応用マスフローメータ(MFM)「SEF-8○○○Sシリーズ」が流量計として使用される。それぞれのフィードバック系は材料やプロセスにより選択され、前者ではVC以降の2次側圧力損失が低減できることより低蒸気圧材料の気化制御に有効であり、後者ではガス流量としての確実なモニターによりベーキングシステムと同一感覚での使用が可能となる。

液体微量流量計「LF-410A(310)」の外観を図5に示す。液体の流通管の一部を冷却し液体の流れによる熱供与を測定し、これを流量換算することを計測原理としている。供与される熱量は液体の比熱と質量流量に関連したファクターで表せ、0.01~5ml/minの流量を精度±2%F.S.で計測している。冷却方式の実現により低沸点液体の流量計測を可能にする他、溶存ガスの放出も抑えられ、低ノイズ、高安定性が得られている。LF-310/410Aの内部容積は約0.02mlで、スルーフロー(非分流, 単一流路)構造である。液溜まりがなく置換特性に優れており、仮に液中に気泡が存在しても簡単に内部を抜ける点が特長である。さらに、スルーフローでは分流方式で起こるサーマルサイフォニングによる傾斜影響が現れず、取り付けの方向・姿勢も自由である。LF-310/410AにはVCコントロールバルブの比較制御および駆動回路が内蔵されており、VCとの信号接続はコネクタにて行う。

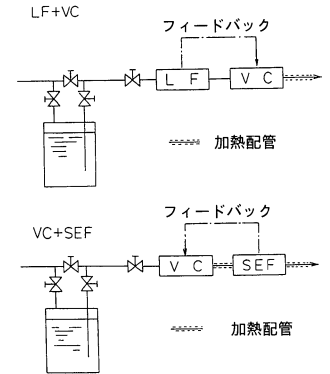


図4 VCのフィードバック構成
Feedback system of vapor controller

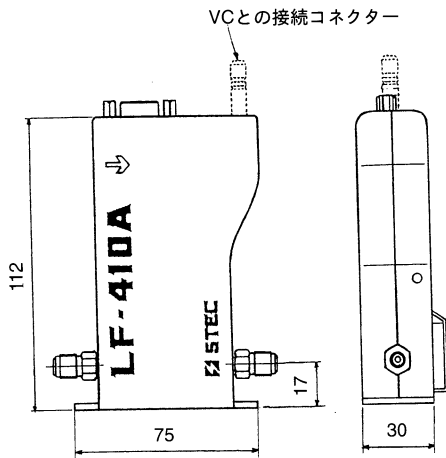


図5 液体微量流量計 : LF-410A
Liquid mass flow meter: LF-410A

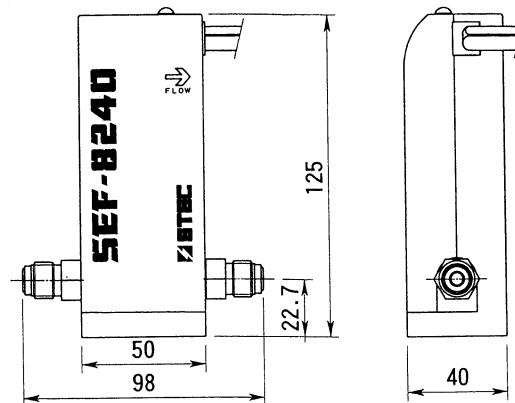


図6 高温用MFM : SEF-8240S
High-temperature mass flow meter: SEF-8240S

高温対応自己加熱型MFM「SEF-8240S」の外観を図6に示す。面間98mmの小形状でVCとの直接接合が可能である。内部構成はセンサ部、バイパス部、本体ブロック、継手部、ヒータ、および熱電対からなり、分流比を調整することにより10~5000CCM(N₂流量換算)の流量範囲を±1%FSの精度で対応している。センサは流通管にコイルを巻いた加熱方式を使用しており、ガス流が生じた際の熱バランス変化を測定し流量換算している。電気回路は本体と別置きで(本体を加熱温調するため)、SMT-8000Aの型式となり、VCコントロールバルブ駆動用の比較制御回路が内蔵されている。

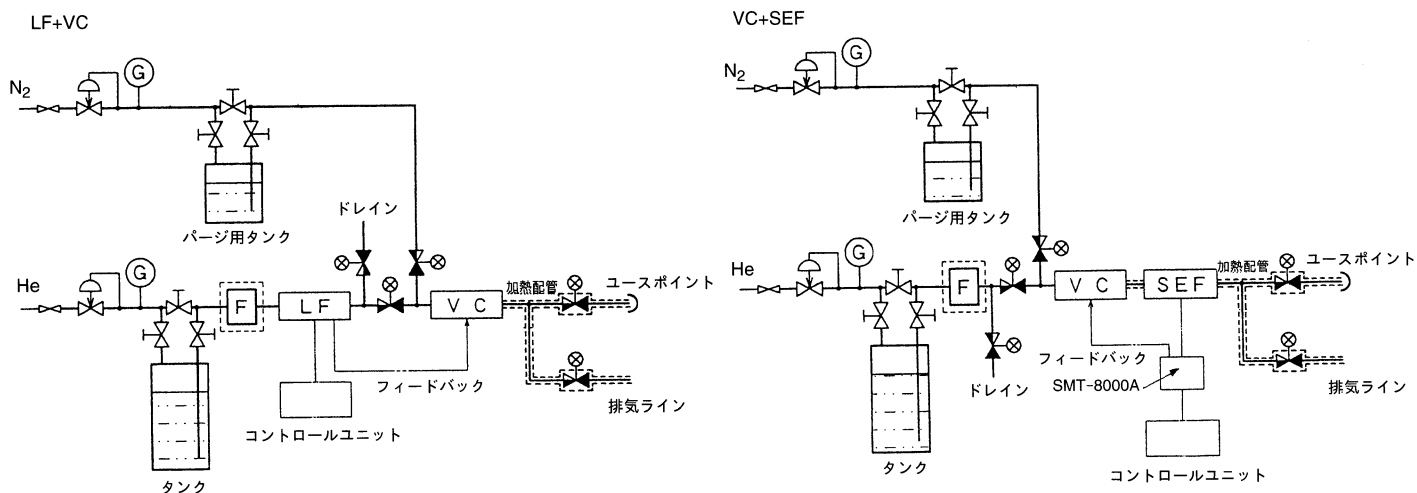


図7 システム構成
Typical system configuration

2.4 システム構成

VCは、ポンプと異なり自己吸引による液体材料の搬送機能を持っていないため、VCへの材料導入が必要となる。一般にヘリウム(He)などの不活性ガスによるタンク加圧送方式が用いられる。図7に代表的な配管接続・システム構成を示す。材料によっては加熱したVC内部に長期滞留した場合、自己分解や変質をきたすことがあり、それを避けるためパージ液を使用してVC内部洗浄を推奨している。

2.5 性能

(1) 応答性

VCの典型的な応答特性を図8に示す。対象材料はTEOSで流量フィードバックはSEFで行った。設定流量に対する98%応答で約1.2秒であり、現行の枚葉式CVD装置のプロセスに十分対応できると考える。

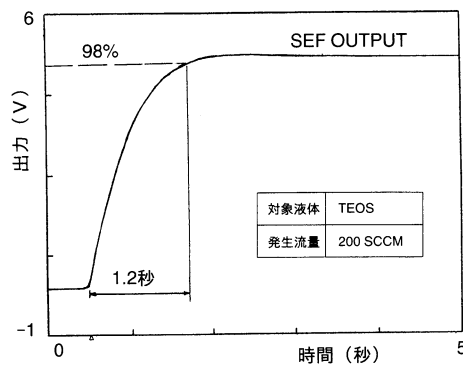


図8 応答特性
Response time characteristics

(2) 信頼性

VCのコントロールバルブの開閉を100万回繰り返し、試験前後でのVCの性能確認を行っている。対象液体はTEOSで、VCは使用温度許容限界の150℃とした。試験終了後の特性は初期特性と同様であり、バルブの表面状態の指標になるシートルーク量は $1 \times 10^{-6} \text{ atm} \cdot \text{cc/sec}(\text{He})$ 以下であった。このリーク量は液換算すると 10^{-8} オーダでありシャットオフバルブとしての特性も確保している。

(3) 不純物影響

材料に含まれる不純物は、材料とともに気化されユースポイントに運ばれるか、バルブに蒸発残渣として残って性能に影響を及ぼす。とくに、バルブ気化部に不純物が固体として付着した場合、シートルークや発生の安定性を著しく劣化させる可能性がある。

この現象をシミュレートするために、不揮発性成分を材料に添加してVCへの影響を調査した。試験にはコロイダルシリカ(径 $0.1 \mu\text{m}$ 以下)を約100ppbに調整した超純水を使用した。全シリカ導入量約0.5mg、連続発生期間3カ月を経過しても異常が認めらず初期状態を保っていた。本試験結果より、不純物濃度が低い場合、不純物は気化制御部に残留せずに排出され、当初の機能を維持することが確認された。

2.6 特長

VCの特長を以下にまとめる。

- ① コントロールバルブ部で液体を直接気化・流量制御することにより、液搬送ラインでの気泡発生を抑え、気化ガスの安定した連続発生が可能。
- ② コントロールバルブ部の溜まりがなく、高速応答を実現。
- ③ バルブクローズ時のシートリーク量は $1.0 \times 10^{-5} \text{ atm} \cdot \text{cc/sec}(\text{He})$ 以下。
- ④ ガスもしくは液体MFMとの組み合わせにより通常のMFCと同様の操作が可能。
- ⑤ 加熱ヒータ・温度センサ内蔵、異常温度上昇に対する安全機能付き。
- ⑥ 軽量・小型形状であり、ガスライン・システムラインへの組み込みが容易で、取り付け姿勢などに制限がない。
- ⑦ コストパフォーマンスに優れ、メンテナンスも容易。

3. VS型ペーパーコントローラ

3.1 構成

キャリアガス導入タイプのペーパーコントローラVS-1410の外観(図9)と基本構成(図10)を示す。VS本体へのキャリアガス導入を可能にしたことがVCと基本的に異なり、キャリアガスにより使用圧力範囲の拡大を意図している。液体はLMFM(Liquid MFM)「LF-310/410A」で流量がモニタされ、VSでフィードバック制御される。システムとしてバブリング方法と同条件が簡単に達成できるため、従来のバブリングラインの置き換えも、プロセスを変更せずに行える。

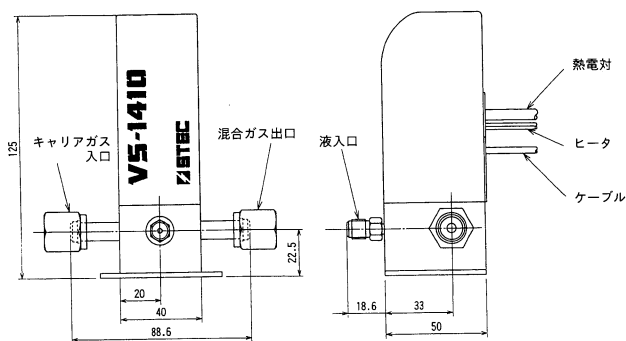


図9 VS-1410 外観
VS-1410 external appearance

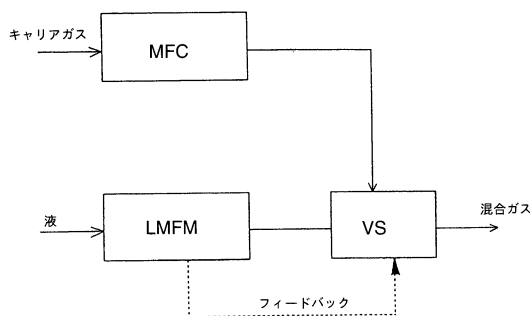


図10 VSの基本構成
Basic system style of VS

3.2 構造

VSの構造はキャリアガス流路を除きVCと同様である。キャリアガスは外周溝に導入され、気化材料と混合し2次側に導出される。液体材料は与えられた熱量に対し任意の蒸気圧を持つ。外周溝の圧力が蒸気圧以上であれば、液体は再凝縮し本体内部での結露が生じる。この事象を避けるためキャリアガスを導入する。キャリアガス流量が $Q_2 / (Q_1 + Q_2) < P_2 / P_1$ の条件を満たしていれば、内部結露は生じない。ただし、 Q_1 をキャリアガスの流量、 Q_2 を材料ガスの流量、 P_1 を外周溝の圧力(ライン圧)、 P_2 を材料蒸気圧とする。

3.3 特長

VSはVCの特長を保持しつつ、さらに以下の特長を持っている。

- ① 常圧から減圧までの全てのプロセスに対応できる。TEOSを供給する場合、常圧、キャリアガス流量が5LMのとき、3ml/minの連続安定発生が可能である。

- ② キャリアガスはVS外周溝に導入されるためコントロールバルブの動作に対し独立しており、材料発生停止時にVS 2次側のパージが同時に達成できる。
- ③ 2次側配管温度を下げることができ、2次側構成部品の自由度が増大する。

4. 今後の対応

液体のダイレクトインジェクションはCVDプロセスのみならず多くの半導体製造プロセスでの適用が期待できる。例えば、エッチャーにおける無水HFや液化ガス、エピウエハでの SiHCl_3 、アッシャーでの H_2O 、コーターでのシリル化剤、洗浄・乾燥でのIPAや CH_3OH などが液体材料として使用されている。多様化するプロセス要求に応えるため、VC、VSシリーズを今後更に拡充していく考えである。その際以下の課題を念頭に開発を進める所存である。

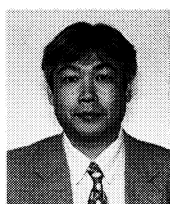
1. 安定気化に関するメカニズム解析と大流量化への対応
2. 熱に対する不安定材料の供給方法と材料解析
3. 液搬送系に使用するコンポーネントの選択と標準化；ガス系と同レベル
4. パージ技術の確立および安全性の追求

5. おわりに

以上、本稿ではダイレクト・リキッド・インジェクション；VC,VSシリーズについて概略を述べた。本機の利点を活かすためには、液搬送系に対しても、ガス搬送系で培われたウルトラクリーンの思想導入が必須となる。今後は、材料、搬送ライン、気化制御系、各種コンポーネントなどの総合的な技術向上が必要になると考える。

<参考文献>

- 1) 菊池正典, 本間哲哉 他, “材料技術”, 日経マイクロデバイス, 1995年7月号 P.105-112.



石川 亨一

Kouichi ISHIKAWA

株式会社エステック
阿蘇工場開発Gr 課長

