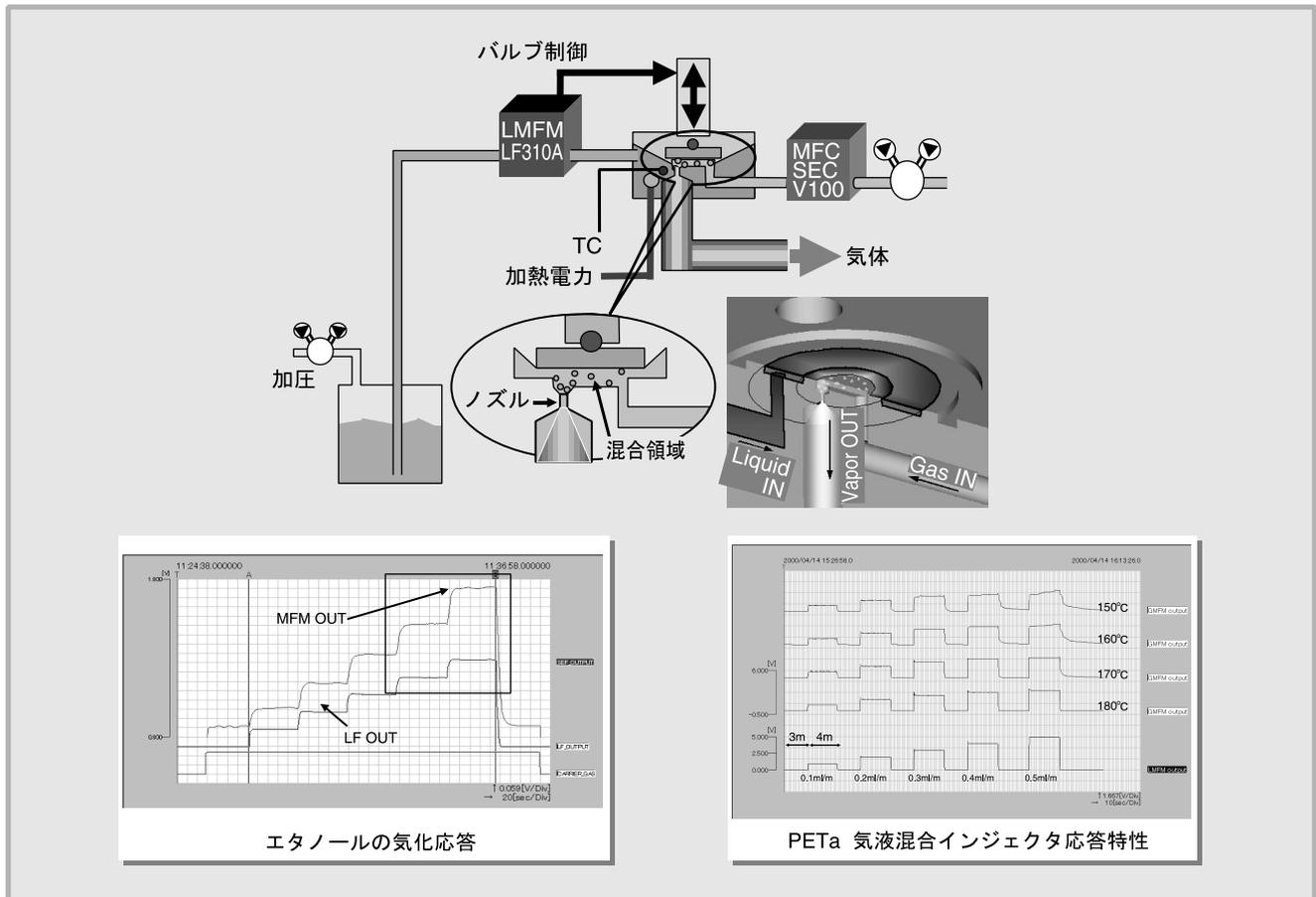


# 気液混合型インジェクションを用いた液体材料の気化 New Liquid Vaporization System Using the Liquid-Gas Mixing Injector

西里 洋\* , 宮本 英顕\* , 佐仲 正守\*

\*(株)エステック



## 要旨

半導体デバイスの高速・高密度化にともない、デバイス構造の微細化のみならず材料の置き換えによる対応や生産性向上をめざして12インチウエハ等の大口径化が進んでいる。この動向にともない、半導体製造に使用される液体材料においても多様化と大流量化が進んでいる。今回は、気化効率を改善した気液混合方式による液体気化供給用インジェクタを紹介する。この新規に開発したインジェクタは、気化効率の向上による大流量化や、材料の低温供給による材料の自己分解の抑制などを目的としている。

## Abstract

Liquid Injector system has been used to control the liquid flow rate directly. The vaporized flow rate of the liquid is known easily by using this method. Also it achieves easy operation and the simple system configurations. However, the liquid material that has very low vapor pressure, and also 300mm wafers are getting to be used in recent semiconductor wafer processes. The capabilities of more efficient vaporization and higher flow rate are required for these process trends. New Injector system has been developed to resolve these requirements.

## 1 はじめに

液体を気化してウエハ上に供給するためには、以下の項目が重要なポイントとなる。

- 液体材料の流量を測定し、液量をバルブでフィードバック制御する。
- 液体を完全に気化する。
- 発生したガスを再液化させないで送出する。

インジェクタのシステムは、**LF-310A**、**SEC-V100**、及び **VAPO** の動作を連続的に行うものである。図1は、今回開発した気液混合型インジェクタを気化システムとして組んだものである。**LF-310A**は液体流量制御回路内臓の液流量計で、**SEC-V100**は搬送用ガスのコントローラであり、その下流に搬送ガス加温用のフィルタが付いている。**LF-310A**とフィルタの間にあるのが気液混合型インジェクタである。インジェクタを採用することで、パブリックを使った液体気化供給の方法に比べ半導体製造装置が小型化できるメリットがある。さらに部品点数が少いため、コストダウンと設置面積の削減に貢献できる。



図1 試作した気液混合型の気化器  
New liquid vaporization system

## 2 気化の原理

図2に物質の状態図を示す。液体状態を気体状態にするには2つの方法があることがわかる。一つは圧力を一定にして温度を上げる図中の破線矢印(---->)の方法だが、一般的にはこの方法がなじみ深く、水を沸騰させ蒸気を得るなどはこの方法によるものである。しかし液の加熱には時間がかかり、高速な気化はできない。もう一つは、あらかじめ液を加熱しておき、一気に圧力を下げる図中の実線矢印(—>)の方法である。インジェクタは瞬間的に圧力を下げることができるため、液体の瞬間的な気化が可能となる。

気化した液体は反応炉まで再液化させずに運ばれる必要がある。搬送の方法としては、大きく分けて気化器と反応容器間の圧力差を用いる方法と、搬送用のガス(キャリアガス)に混合させて運ぶ方法とがある。どちらも気化させた材料が配管中で再液化しないように配管温度を調整しな

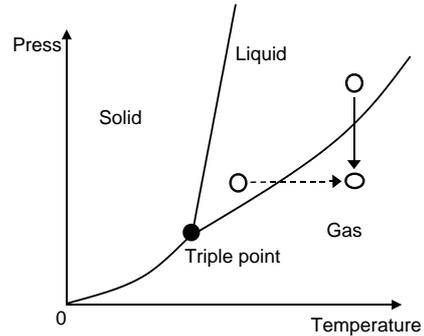


図2 状態図  
Phase diagram

ければならないのは同じだが、前者は気化装置として搬送ガスを使わないのでシステム構成が簡単になる。また、発生したガスをガス流量計でモニタリングし、インジェクタのバルブにフィードバックして流量制御する方法が容易に構成できる。

一方後者は、搬送ガスを用いるため、気化した蒸気の濃度を下げることができる。また、蒸気濃度が下がると再液化防止のための温度を下げるのが可能となり、搬送ガスに乗せるため高速に反応炉まで材料を運ぶことができる。とくに高速応答が要求される枚葉型の装置に適している。

インジェクタで減圧気化するときの注意すべき点として断熱膨張の問題がある。断熱膨張により発生したガスの温度が下がり過ぎた場合、再液化が起こる。状態図に示すように、気化した材料が破線矢印を逆にたどり液体状態へ戻ることがある。気化させる流量が増えてくると温度の下がる量が増え再び液化してしまうために、ガス化可能な最大発生流量を実験的検証または潜熱の計算により求める必要がある。今回開発された気液混合型インジェクタは、搬送ガスと液体材料を気化前に混合し、ノズルから噴射し減圧することにより液体を気化する。この時断熱膨張により失われる熱を、搬送ガスと混合することで補い、気化効率の向上を達成している。

図3にエタノールの気化効率の評価を行った簡単なフローを示す。図4は従来型インジェクタ、図5は今回開発した気液混合型インジェクタの結果で、エタノールの流量(LF OUT)を段階的に増やしたときの2次側に付けた流量計(MFM)で気化流量を確認したものである。グラフ中の四角で囲った領域を見ると、従来型インジェクタは0.6g/min以上の液流量でMFMの指示がふらついており、気化が安定していないことがわかる。これに対して気液混合型インジェクタでは最大流量の1g/minまでMFMが安定しており、気化効率が向上しているのがわかる。

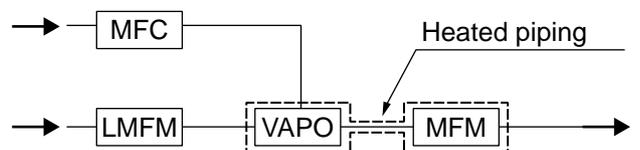


図3 エタノールの気化試験のフロー  
Flow diagram for the vaporization efficiency of ethanol

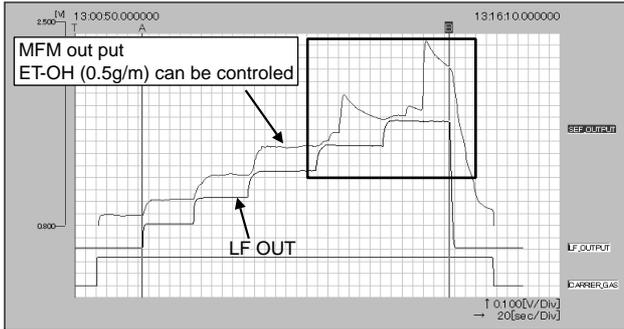


図4 従来型インジェクタのエタノールの気化特性  
Vaporization efficiency of ethanol (former injector)

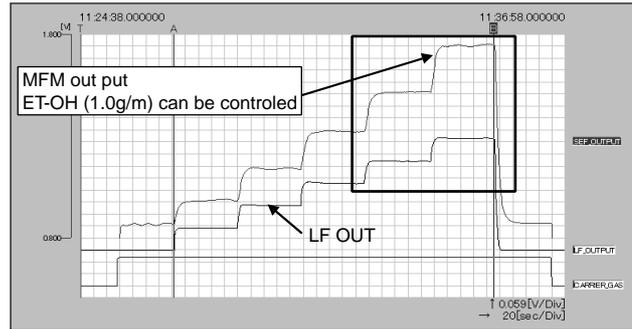


図5 混合型インジェクタのエタノールの気化特性  
Vaporization efficiency of ethanol (liquid-gas mixing injector)

### 3 構造と気化の方法

図6は従来型インジェクタを使った構成図である。搬送ガスが定期的に流れる中に、インジェクタを用いて液体が流量制御されて減圧放出される。液体はバルブにより減圧気化後に搬送ガスと混合される構造をとっている。図7は、気液混合型インジェクタを用いた構成図である。搬送ガスは、インジェクタ内部にあるノズルの手前で圧力が高くなるため効率よく加温される。原料液体と加温された搬送ガスとは、ノズル手前にある気液混合部 Mixing Area で混合され、ノズルを通るときに減圧され気化される。両者の気化方法の違いは、液体材料を搬送ガスとの混合前に減圧し気化するかないかである。構造的には、搬送ガス自身の加熱効率と搬送ガスと液体がノズル部分で強制的に混合される点が違っており、従来型に比べ搬送ガスからの熱が効率よく液体に伝えられる。このため気化効率が向上し、発生流量の拡大と発生温度の低温化が可能となった。

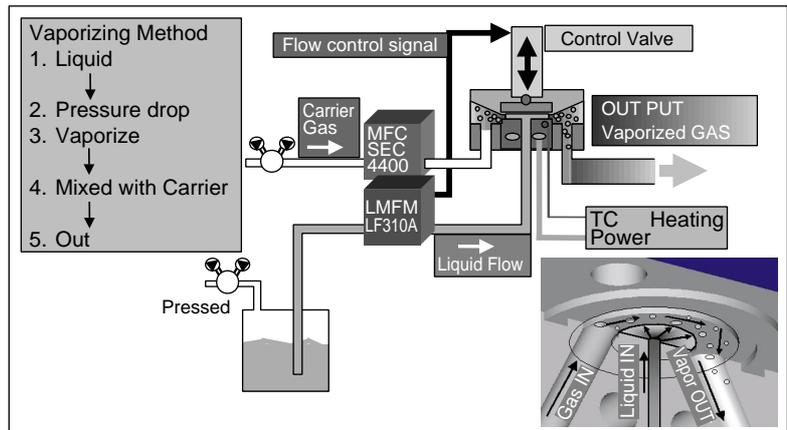


図6 従来型インジェクタ  
Former injector

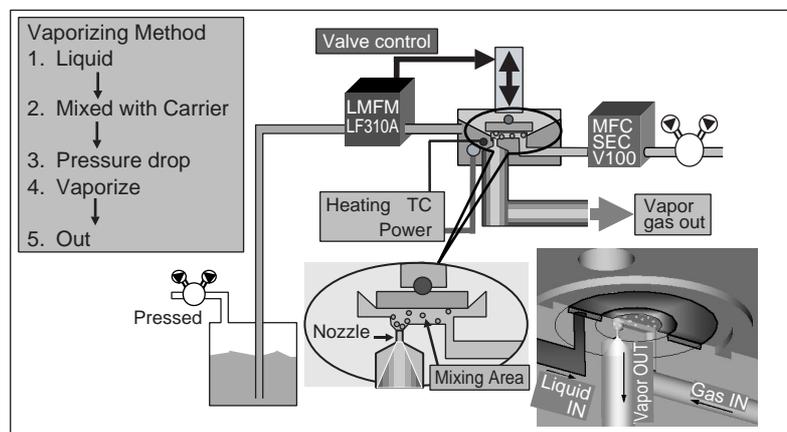


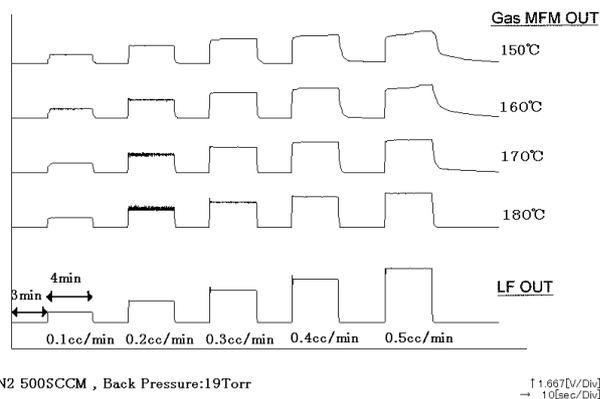
図7 気液混合型インジェクタ  
Liquid-gas mixing injector

## 4 実施例

### 4.1 ペンタエトキシタンタル (PETa) の気化

PETaは、半導体デバイスの中でキャパシタ用Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>膜の成膜材料として用いられている。成膜装置では、Siウエハ上へPETaを気化して供給、酸化して10nm程度のTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>薄膜を堆積する。

図3と同様な試験ラインを使用してPETaの気化発生試験を行った結果を図8に示す。これは液体の流量を段階的に増加させたときのMFMの出力をプロットしたもので、気液混合型インジェクタの温度をパラメータとしている。インジェクタの温度が150の場合、液体流量が0.2ml/mまではMFMの応答はLF(液体流量計)の応答に追従しているが、それ以降は立ち下りが遅れている。液を切っても気化が進行しており、瞬間的に気化していないことを示している。したがって、瞬間的に気化できるのは150度で0.2ml/mまでといえる。温度を上げていくと180で0.5ml/mまで瞬間的に気化が行われている。これまで0.5ml/mのPETaを気化発生出来るシステムはなく、気液混合型インジェクタの優位性が見られる。



N2 500SCCM, Back Pressure:19Torr

↑ 1.667[V/Div]  
→ 10[Sec/Div]

図8 気液混合インジェクタのPETaに対する応答特性  
Response for the PETa of the liquid-gas mixing injector

### 4.2 トリメチルホスフェイト (TMPO)

BPSG膜に用いられるTMPOは高温にすると自己分解する。従来型インジェクタで0.033ml/mを気化発生させるには、PETaと同様に気化条件の確認をすると130 という温度が必要であった。しかしこの温度では、TMPOの自己分解により分解物が制御弁に堆積し詰まるという問題がある。バルブの詰まりの問題を解決するためには、インジェクタの温度を下げる必要がある。気液混合インジェクタを用いると70 という温度で気化発生が可能となる。

図9に気化時の応答を確認した結果を示す。MFMの出力が、LFの出力に対して立ち上がり立ち下りともに追従しており、発生時もMFMの出力は安定している。

図10はTMPO気化発生後のバルブの内部を確認したものである。130 での使用では従来型及び気液混合型インジェクタともに堆積物が見られるが、70度の気液混合型インジェクタでは見ることはできない。気液混合型イン

ジェクタを用いることにより、液体の加熱温度を下げ材料の分解を抑えることが可能となる。

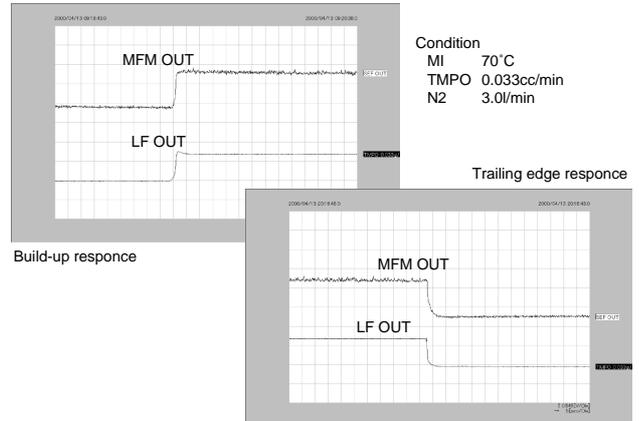


図9 TMPO気化応答特性

Response for the TMPO of the liquid-gas mixing injector



| Formar type                                | Liquid-gas mixing type                     | Liquid-gas mixing type                     |
|--|--|--|
| 130°C                                      | 130°C                                      | 70°C                                       |
| Total 14hr 29min                           | Total 14hr 29min                           | Total 14hr 29min                           |
| TMPO 0.033g/min,<br>N <sub>2</sub> 3 l/min | TMPO 0.033g/min,<br>N <sub>2</sub> 3 l/min | TMPO 0.033g/min,<br>N <sub>2</sub> 3 l/min |

図10 バルブのシート面に付着した固形物

(□ 囲い部分)

Solid material adhered on the valve sheet

## 5 おわりに

今回開発された気液混合型インジェクタは、従来型に比べ気化効率が向上し、気化効率向上分を、気化流量の増大や気化温度を下げることによる材料分解の抑制に振り分けられることがわかった。現在、様々な液体の気化供給が要求されているが、その解答の一つとして提供できると考えている。



西里 洋

**Hiroshi NISHIZATO**

株式会社エステック

開発本部



宮本 英顕

**Hideaki MIYAMOTO**

株式会社エステック

開発本部



佐仲 正守

**Masamori SANAKA**

株式会社エステック

開発本部