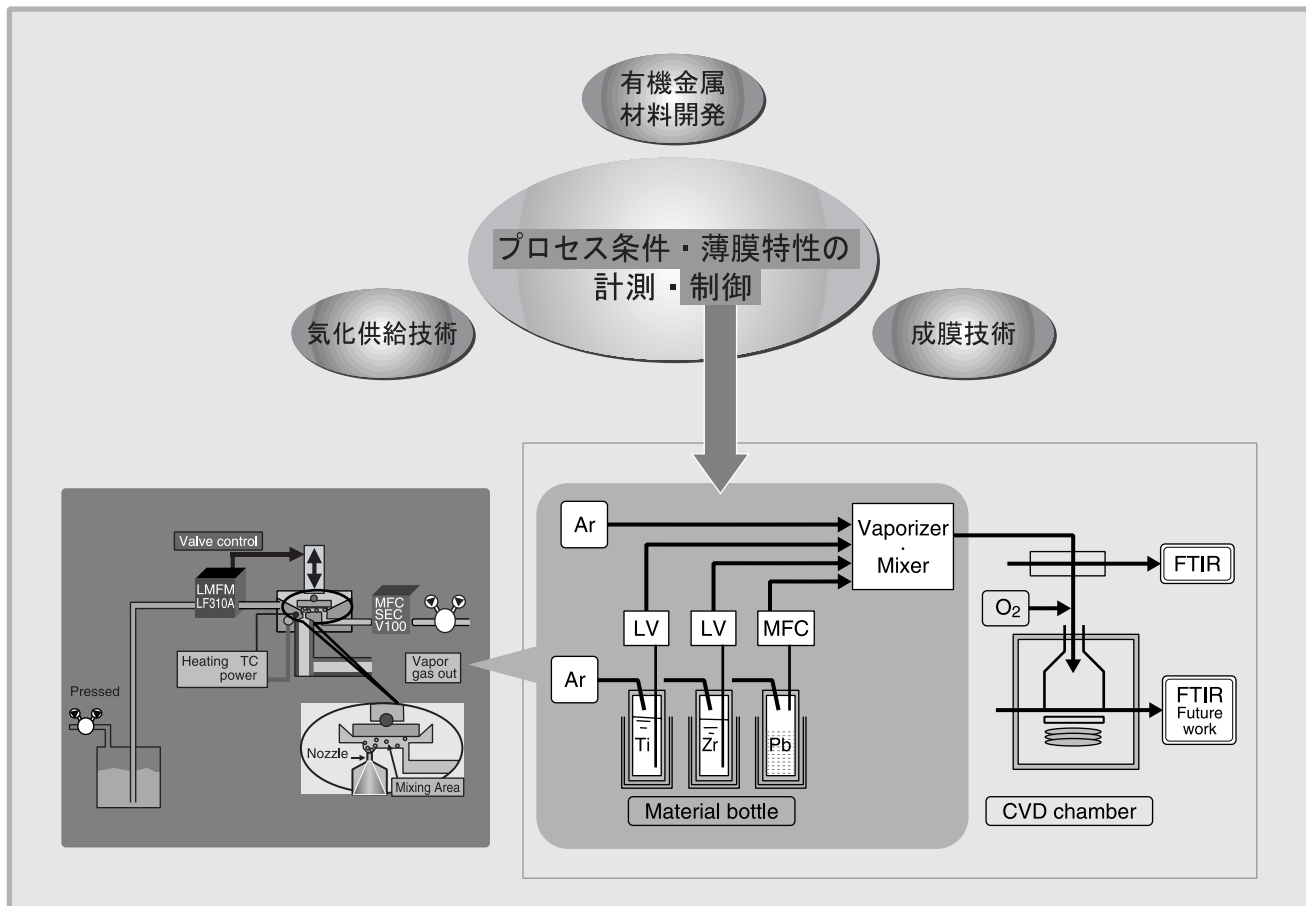


CVD 用液体材料気化供給システムの特性評価

The Evaluation of Liquid Material Vaporization and Supply System for CVD

清水 哲夫*

*株式会社 エステック



要旨

薄膜形成技術は半導体製造技術の中でも最も多様でかつ変革が激しい。なかでも、MOCVD法は、FRAM用強誘電体薄膜、キャパシターや層間絶縁など高機能薄膜の形成法として期待されている。現在各種の物質が薄膜化材料として検討されているが、薄膜材料が多様化するにともない、液体材料をいかに効率よく、安定に気化させるかが大変重要な課題となっている。本稿では、各種の液体材料の気化供給方法をレビューし、ダイレクトインジェクション方式による気化法の特性の評価結果を示す。また、(株)エステックが開発したTEOS自動供給装置も紹介する。

Abstract

Semiconductor manufacturing technologies are diverse and fast-changing, and none more so than thin film formation technology. The MOCVD is one of the most feasible thin film formation technique for ferroelectrics thin film for FRAM, capacitor film, insulating films and other high-functional thin film. Currently various substances are proposed as source materials for thin film. As these materials become more diverse, the technology in which the liquid material efficiently and stably vaporizes becomes very important. This paper reviews the various liquid material vaporization and supply methods, and presents the vaporization test results for some material using the direct injection method. And automatic tetra ethoxy silan delivery system that developed by STEC Ltd. is introduced.

1 はじめに

半導体デバイスは多くの薄膜が積層化され構成されており、膜形成の方法には化学気相成長法(Chemical Vapor Deposition:CVD)、物理気相成長法(Physical Vapor Deposition:PVD)をはじめ多くの手法がある。半導体デバイスの微細化高密度化にともない、薄膜作成に対する要求はますます多様化、高精度化しつつある。とくに、CVDは原料ガスを準備することができれば、各種の膜が形成可能となり、かつステップカバレッジが良好で制御性が高いため、今後半導体技術の進歩を支える重要な技術の一つである。本稿ではCVD用の液体材料気化供給システムについて解説する。

2 CVD 膜形成用原料化合物

CVD用原料化合物は表1に示すように無機化合物、有機金属化合物に大別できる。

無機化合物は、さらに水素化合物とハロゲン化合物に分類される。水素化合物とハロゲン化合物は、蒸気圧が比較的高く、常温では気体または液体であるため、CVDの際にはガス状での供給が比較的良好である。

一方、有機金属化合物は、主にアルコキシ化合物、アルキル化合物、錯化合物などが用いられているが、いずれも蒸気圧が低く、常温では液体または固体のため、CVD用として使うには気化する必要がある。しかし、新たにCVD用材料を探す場合には、適当な水素化合物やハロゲン化合物が存在しないか、あるいはあったとしても不安定である。そこで、これらの液体の有機金属化合物をいかに効率よくガス状にして安定に供給するかがCVD用原料供給系の課題である。

無機化合物	水素化合物	SiH ₄ , PH ₃ , B ₂ H ₆ , AsH ₃
	ハロゲン化合物	SiH ₂ Cl ₂ , SiCl ₄ , TiCl ₄
有機金属化合物	アルコキシ化合物	TEOS, TEPO, TMB, PETa
	アルキル化合物	TMP, TMAI
	錯化合物	Sr(DPM) ₂ , Bi(DPM) ₃

表1 代表的なCVD用原料

3 液体材料気化供給方法

液体材料の気化供給方法はバブリング方式、ベーキング方式、インジェクション方式に分けることができる。各方式にはそれぞれの特徴があるが、半導体製造装置の高精度化、低価格化、小型化にともない、インジェクション方式に移行しつつある。各方式の特徴は次の通りである。

3.1 バブリング方式

本方式の構成を図1に示す。液体材料を一定温度、一定圧力に保ち、キャリアガス流量をコントロールすることにより、一定量の材料をCVDチャンバーに供給する。キャリアガス中に液体材料が飽和状態まで混合されると、材料の供給流量 Q_m は次式で表すことができる。

$$Q_m = Q_c \times P_1 / (P_1 + P_0)$$

ここで、 Q_c はキャリアガスの流量、 P_1 は材料の蒸気圧、 P_0 はバブラー内の圧力である。ただし、気化熱が奪われて材料の温度が下がり蒸気圧が低下したり、バブラーの圧力変化により材料の供給量が変化する可能性がある。そこで、2次側に質量流量計(MFM)または熱伝導型の濃度センサ(TCD)などを設置して補正する場合がある。

しかし、バブリング方式は制御精度に限界があること、低蒸気圧材料では供給流量が多くとれないことなどにより、最近ではあまり使われなくなっている。

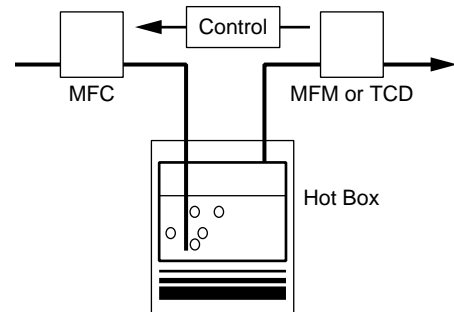


図1 バブリング方式

3.2 ベーキング方式

ベーキング方式の構成を図2に示す。材料を加熱することにより蒸気圧を高め、蒸気の流量を直接加熱した高温用の質量流量制御器(MFC)にて制御する。材料から発生した蒸気を直接MFCで制御するため、高精度な流量制御が可能で、また不純物の混入を極少にすることができる。

ベーキング方式は、これらの特徴からシリコンのアルコキシ化合物であるTEOS(Tetra Etoxy Silan)の制御を中心に数多く使用されている。ただし、蒸気圧の低い材料や常圧プロセスには不向きなこと、装置が大がかりで高価なこと、原料供給系全体を恒温槽に入れなければならないためフットプリントが大きいことなどがデメリットとしてあげられる。

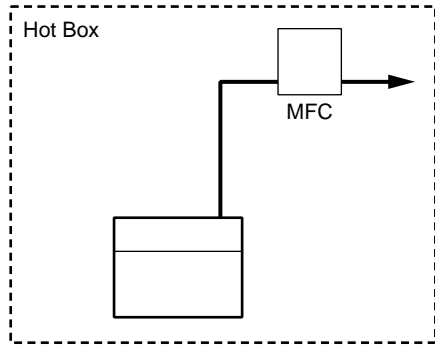


図2 ベーキング方式

3.3 インジェクション方式

インジェクション方式は、液体材料を液体状態で直接流量制御し、必要量を気化供給する方式である。本方式には、カラムで気化するカラム方式と、コントロールバルブで直接気化するダイレクトインジェクションバルブ方式がある。

(1)カラム方式

カラム方式の構成を図3に示す。加熱したカラムでキャリアガスと液体を混合し、気化を行う。カラムには金属粒子が充填されており、液体との接触面積を増加させることにより気化を効果的に行う。カラム以降のみを加熱すればよいため小型化が可能だが、減圧プロセスの場合にはキャビテーションなどにより発生が不安定になる場合がある。

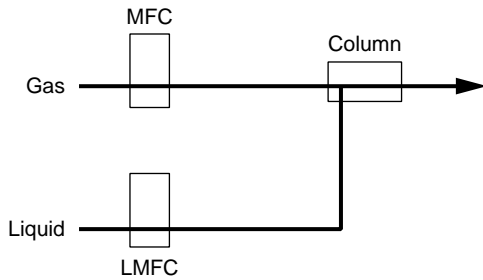
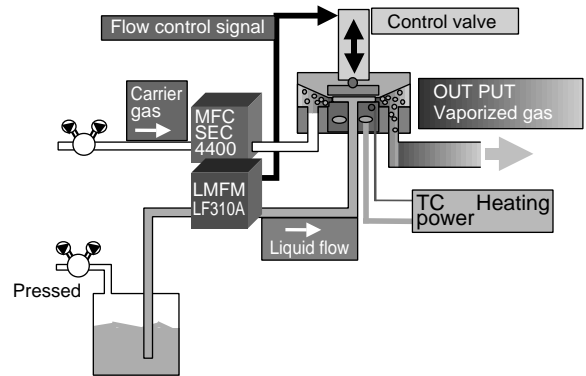


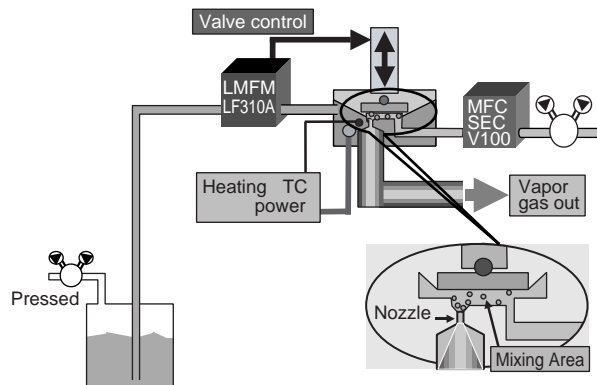
図3 カラム方式

(2)ダイレクトインジェクション方式

ダイレクトインジェクション方式は、液体流量の制御バルブ部分を加熱しながら、キャリアガスと混合することにより気化を行う。気化器が制御バルブを兼ねているため、小型化、低価格化が可能である。また気液界面が制御バルブのシート部分に形成されるため、原料供給の急峻な立ち上げ、立ち下げが可能である。ダイレクトインジェクション方式は、さらに、キャリアガスとの混合と気化を同時に行うリキッドインジェクション方式と、気化効率向上のため改善を行った気液混合型インジェクション(ミックスインジェクション方式)に分類される。それぞれの方式の構成を図4に示す。



a)リキッドインジェクション方式



b)ミックスインジェクション方式

図4 ダイレクトインジェクション方式

4 ダイレクトインジェクション方式による気化特性の評価

4.1 PETaの気化特性の評価

酸化タンタル(Ta_2O_5)は誘電率が高く、 SiO_2 に代わるキャパシター材料として次世代半導体デバイスで使用されている。ペンタ・エトキシ・タンタル(PETa)は Ta_2O_5 薄膜用の材料として使われているが、蒸気圧が $170^\circ C$ で約 $20Pa$ である。液体材料の気化は、気化器温度が高いほどまたキャリアガス流量が多いほど安定になる。しかし気化温度が高すぎる場合には、材料が熱分解する可能性があるため最適温度を求める必要がある。

そこで、図5に示す装置を使ってPETaの気化特性の評価試験を実施した。

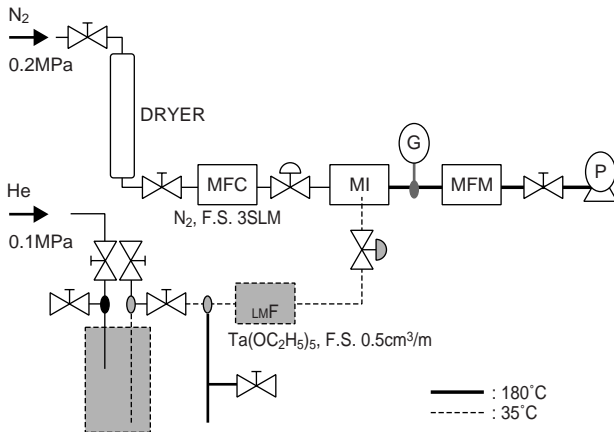


図5 気化特性の評価試験装置

4.1.1 試験方法

キャリアガスの流量を $300 \sim 700SCCM$ 、2次側を $2.7kPa$ 程度の真空状態に保ち、気化器の温度を $150^\circ C \sim 180^\circ C$ の範囲で変化させることによって、PETa発生量を $0.1 \sim 0.5 cm^3/m$ の範囲で変化させ気化状態の評価を行った。気化の安定性は、気化器の2次側の配管に入れた高温用MFMの出力の安定性と、気化器に取り付けた透明窓から内部状態を観察することにより評価した。

4.1.2 試験結果

MFM出力と気化器の内部状態を図6に示す。気化が不十分で液滴が認められるような $0.4cm^3/m$ では、MFMの出力も不安定になっている。気化が完全に行われている $0.2 cm^3/m$ ではMFMの出力は安定している。中間の $0.3 cm^3/m$ では、気化器内部に若干の液滴が見られ、MFM出力も立ち下がり部分でテーリングが見られる。

以上の試験結果から、気化状態は2次側のMFMの出力から推察できることがわかる。

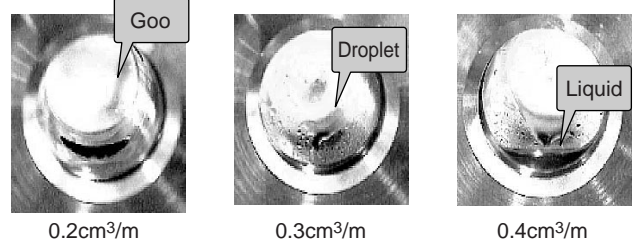
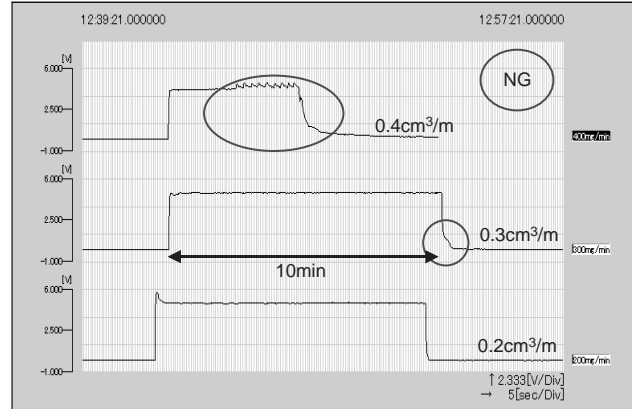


図6 MFM出力と気化器の内部状態

4.1.3 気化温度の影響

気化器の温度と流量を変えたときの液体とガスのMFMの出力変化を図7に示す。立ち上がり、立ち下がり特性、気化発生中のガスMFMの安定性から気化器温度が高く、PETa発生量が低いほど気化状態が安定している。気化器温度 $180^\circ C$ ではPETa $0.5cm^3/m$ の安定気化が可能である。

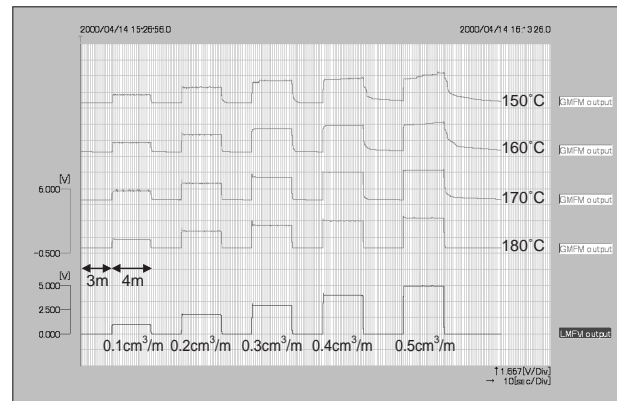


図7 気化温度の影響

4.2 TEPOの気化特性の評価

シリコンウエハが300mmへの移行するにともない、BPSG (Boro-phospho silicate glass) 膜形成のために材料の大流量化が必要になっている。PETaの気化発生試験と同一のフローにてリキッドインジェクションとミックスインジェクションによるTEPO [P(OC₂H₅)₃]の発生試験を行った。

気化器2次側のMFMによる評価結果を表2と表3に示す。若干圧力条件が異なるが、ミックスインジェクションにより気化効率が大幅に改善しており、同一条件では大流量の発生が可能であることがわかる。

キャリアガス(N ₂)流量	TEPO 気化量 : 0.05 (g/min)
9.0SLM	
8.0SLM	
7.0SLM	×

条件：気化器温度 100°C，圧力 93kPa
 ：良好 ：やや不良 ×：不良

表2 リキッドインジェクション法によるTEPOの気化特性

キャリアガス(N ₂)流量	TEPO 気化量 : (g/min)				
	0.15	0.125	0.1	0.075	0.05
2.0SLM					
1.5SLM					
1.0SLM	×	×			

条件：気化器温度 100°C，圧力 80kPa
 ：良好 ：やや不良 ×：不良

表3 ミックスインジェクション法によるTEPO 気化特性

5 液体材料の自動供給装置

ベーキング方式やインジェクション気化器を半導体の量産ラインで連続的に使用するためには、液体材料の自動供給が必要となる。一例として、当社のTEOS自動供給装置の紹介する。本装置の外観とフローシートを図8、図9に示す。



図8 液体材料の自動供給装置

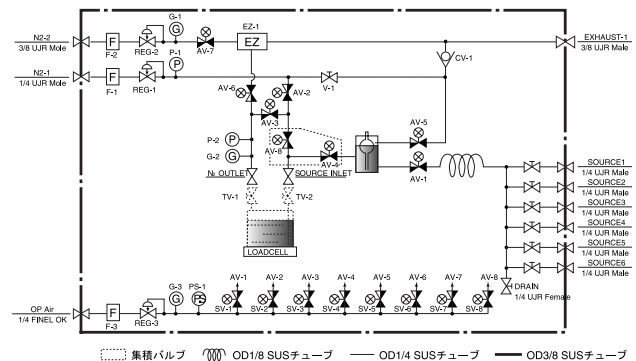


図9 液体材料の自動供給装置のフロー

本装置は次のような機能を持っている。

1台または複数台の気化器にTEOSを自動で供給。

ソースタンクを登載し、Heにて圧送。

自動供給、停止は気化器またはCVD装置からの信号により行う。

ソースタンク交換時は内蔵シーケンスにて、N₂パージ、真空排気のサイクルパージを自動で行う。

サブタンクを設け、液体材料を効率的に使用。

ソース残量はロードセルにより表示。

液供給ラインとVENTラインの分岐にはブロックバルブを使用し、デッドボリュームが最小。

6 おわりに

半導体製造プロセスにおいて、液体材料はますます重要になってくるものと考えられる。一方、気化供給装置は、新規材料への対応や300mm ウエハに対応するための大流量化など課題も少なくない。これらの課題を解決するためには、ユーザの皆様のニーズを適確に把握しなければならない。これを機会に、今後はお客様との情報交換をより密にし、さらに高効率の気化器を開発し、半導体産業の発展の一翼をになっていきたいと願っている。



清水 哲夫

Tetsuo SHIMIZU

株式会社 エステック
開発本部
部長