

Feature Article

アプリケーション

バブリング方式における材料ガス濃度制御システム

Vapor Concentration Control System for Bubbling Method

南 雅和

Masakazu MINAMI

半導体プロセスでは、多様化するデバイスに対して、微細化や多層化技術を駆使して生産が行われている。これらのプロセスでは多くの液体／固体材料が用いられており、効率よく安定的に気化供給できるシステムに対する重要性が増している。特に、現在でも幅広く利用されているバブリング方式による気化供給システムにおいて、発生した材料ガス濃度を計測・制御することが必要とされている。本稿では、バブリング方式による気化供給システムとガス濃度コントローラを組合せた、新しい液体／固体材料の気化供給システムについて実験結果とともに紹介する。

For the semiconductor manufacturing process that involves the liquid and solid precursors, a stable and reliable vapor delivery system is usually a critical portion to the success of the process. Moreover, it could offer the capability of monitor and control the vapor concentration for bubbling method, in addition to the vaporization. This paper introduces a new vapor concentration control (VCC) system that combines the bubbling vaporization technology and vapor concentration control capabilities to achieve an intelligent solution in utilizing liquid and solid precursors.

はじめに

近年、半導体製造プロセスにおける液体／固体材料の気化供給システムは、安定なプロセスを実現するために益々重要性を増している。例えば、CVD (Chemical Vapor Deposition)やALD(Atomic Layer Deposition)におけるHigh-k, Low-k材料, MOCVD(Metal Organic CVD)におけるMO材料, Coater/Developerにおけるシリル化剤, 洗浄・乾燥におけるIPA (Isopropyl Alcohol) など、多岐にわたって使用されている。これらの気化供給方法はバブリング方式、ベーキング方式、DLI (Direct Liquid Injection)方式に大別できる。

バブリング方式は構造が単純で安価なシステムが構築できるという利点があるが、制御因子が多く、定量安定性に課題がある。ベーキング方式は、材料を加熱すること

により蒸気圧を高め、高温用マスフローコントローラ (MFC : Mass Flow Controller)で流量を制御するため、安定かつ再現性の高い方式であるが、低蒸気圧材料や常圧プロセスへの対応が困難であることや一定容量の加熱タンクを必要とするためにフットプリントが大きくなるのが課題である。DLI方式は材料を液体状態で搬送し、ユースポイント近くで直接気化させ流量制御する方式であるが、材料の熱分解による反応物の生成、固体材料への適用、大流量化が困難であるなどの課題がある。

いずれの方式においても気化後のガス濃度を計測・制御することが要求されている。プロセス中にガス濃度が変化することで、ウエハ表面の均一性が失われ、デバイスの品質や歩留まりが低下するなどの弊害が生じるからである。そこで本稿ではこの要求に対応するため、バブリング方式とガス濃度コントローラを組み合わせた新しい気

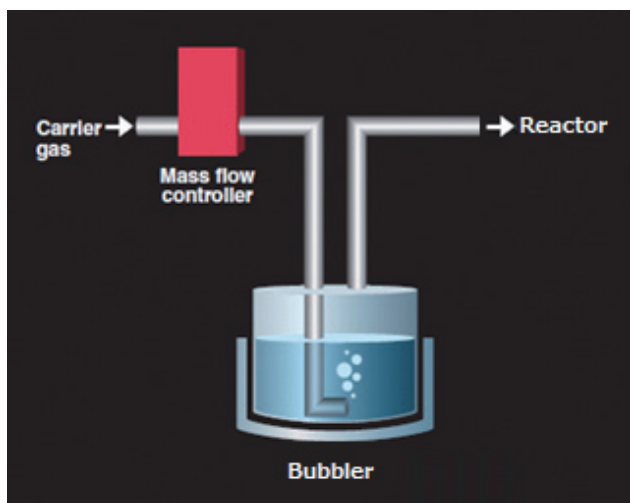


Figure 1 Traditional bubbling system

化供給システムについて述べる。

バブリング方式による気化供給システム

バブリングは古くから用いられている気化方式である。この方式はシステム構成が単純かつ安価に実現できるため、現在も多くのプロセスで使用されている(Figure 1)。

バブリング方式は恒温状態に維持されたバブラー内に液体/固体材料を收容し、キャリアガスを作用させることにより液体を気化、または固体を昇華させ、その材料の蒸気圧で決定される濃度の混合ガスを発生させている。この混合ガスの濃度 C は、一般に

$$C = P_v / P_t \quad (1)$$

で表すことができる。ここで、 P_v は材料ガスの蒸気圧、 P_t はバブラーの全圧である。また、混合ガスの濃度 C はキャリアガス流量 Q_c および材料ガス流量 Q_v を用いて以下の式で表すことができる。

$$C = Q_v / (Q_c + Q_v) \quad (2)$$

材料ガスの蒸気圧は材料の温度に依存するのでバブラー内での温度分布や気化熱による温度変化に対し、十分な考慮をしなければならない。つまり、安定した濃度のガスを供給するには、バブラーの熱伝達や熱容量・液体材料の気化潜熱・バブラー内の温度分布などを検討する必要がある。

赤外線ガス分析法によるガス濃度測定

気化供給システムに用いられる主なガス濃度測定手法に赤外線ガス分析法がある。この手法は、分子が赤外領域に持つ固有の吸収スペクトルを測定し、入射光強度と透過光強度の比から濃度を求めている。Lambert-Beer's Lawによれば、試料濃度と吸光度は比例関係にあるので、既知濃度のサンプルの吸光度を測定し、検量線を作成することによって定量分析を行うことができる。

$$A = \log(I_0/I) = \epsilon LC \quad (3)$$

ここで、 A は吸光度、 I_0 は試料に入る直前の光の強度、 I は試料を通過した直後の光の強度、 ϵ はモル吸光係数、 L は試料層の厚さ、 C は体積モル濃度である。特に気体試料では、体積は圧力と温度によって変化するので赤外線ガス分析計は、検量線作成時の圧力、温度および測定時の圧力、温度を用いて出力値を補正することで濃度 C はモル濃度を測定することができる。

赤外線ガス分析法の代表的な手法としてFTIR (Fourier Transform Infrared)とNDIR (Non Dispersive Infrared)がある。特定の成分だけを測定する場合、NDIRはFTIRと比べて小型で安価な装置構成を実現できる。Figure 2に一般的なNDIRの構成を示す。赤外光源から放射された赤外光はセル窓、試料ガス、光学フィルタを透過し、赤外線検出器へ入射される。サンプル側の光学フィルタは試料ガスが吸収する波長と同じ波長の赤外光を、またリファレンス側の光学フィルタは試料ガスが吸収しない波長を透過するように設計されている。NDIRではサンプルとリファレンスの2つの光量を比較演算することによって、光源劣化や窓汚れによる光量変化の影響を最小限にしてガス濃度を算出している。

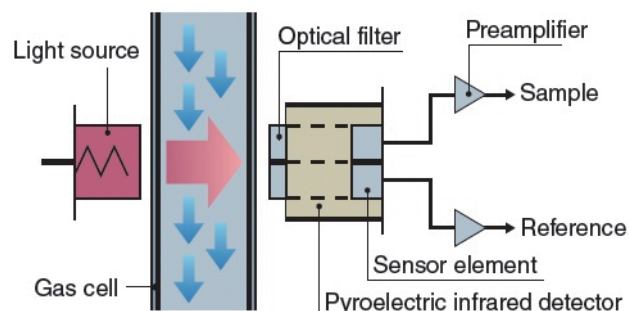


Figure 2 NDIR configuration

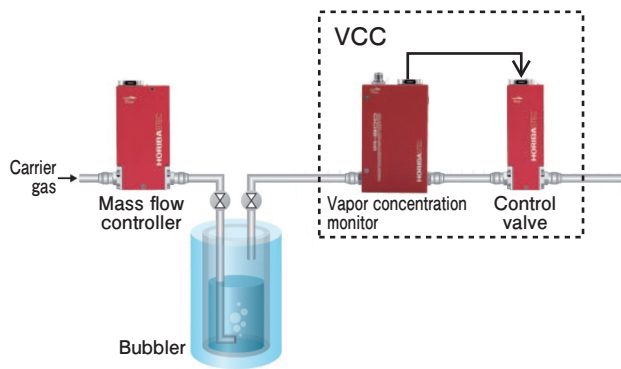


Figure 3 VCC bubbling system

バブリング方式における材料ガス濃度制御システム

Figure 3にバブリング方式における材料ガス濃度制御システムの概略を示す。バブラー上流側にはキャリアガス流量を制御するためのMFC、バブラー下流側にガス濃度モニタとコントロールバルブがこの順で配置された濃度コントローラ(VCC : Vapor Concentration Controller)を設置する。このシステムでは常に濃度モニタがバブラーから発生した材料ガス濃度を測定しており、予め定めた設定濃度となるようにコントロールバルブの開度を調整し、バブラー内の全圧を制御する。バブラー温度が変化し、材料ガス濃度が変化したとしても、その変動とは関係なく一定のガス濃度を供給することができる。例えば、測定濃度が設定濃度よりも高い場合、(Equation 1)から全圧を大きくすることで濃度を下げ、逆に測定濃度が設定濃度よりも低い場合は全圧を小さくすることで濃度を上げるようにコントロールバルブを制御する。

濃度が一定に保たれている状態において、バブラー上流側に設置されたMFCによりキャリアガス流量を一定に制御すれば、材料ガス流量と混合ガス流量(全流量)も一定にすることができる。これは本システムが材料ガス濃度とキャリアガス流量という2つの制御対象量をMFCとVCCにより、それぞれ独立した制御を実現しているからである。

実験

VCCを用いた材料ガス濃度制御システムの基本動作を検証するために、液体材料としてIPA、固体材料としてTMIn(Trimethylindium)を用いて実験を行った。

バブラー温度影響

Figure 4にTMInガス濃度を0.1%に制御した状態でバブラー温度を28℃から34℃まで変化させたときの濃度変化を示す。キャリアガスはN₂を用い、MFCにより400 sccmに制御した。バブラー温度が上昇すると材料の蒸気圧が上昇し、材料ガス濃度は増加するが、本システムを用いた場合、バブラー温度が変化しても材料ガス濃度はほとんど影響を受けずに一定に制御されていることが確認できる。

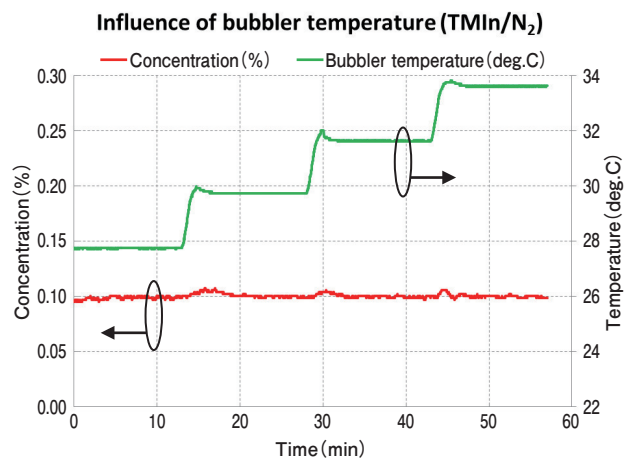


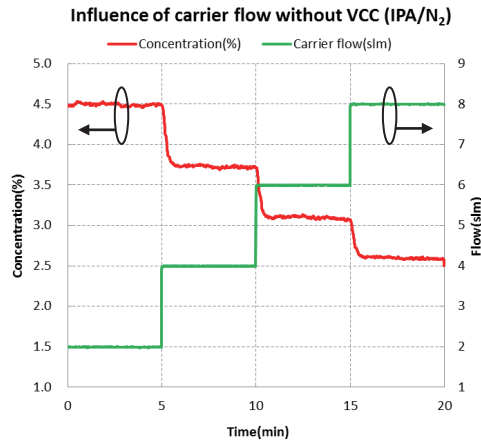
Figure 4 Influence of bubbler temperature with VCC

キャリアガス流量影響

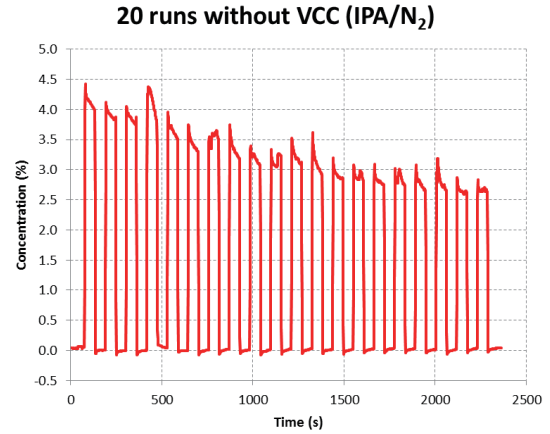
Figure 5にIPAガス濃度を2.5%に制御した状態でキャリアガス流量を2 slmから8 slmまで変化させたときの濃度変化を示す。バブラー温度は25℃であり、キャリアガスにはN₂を用いた。Figure 5(a)は濃度制御を行わずに材料ガス濃度を計測した結果であり、キャリアガス流量が増加するにつれて、材料ガス濃度が低下していることが確認できる。キャリアガス流量が増加するとバブラー内の気泡と液体の接触時間が短くなることで材料の蒸気圧が低下するためだと考えられる。Figure 5(b)は濃度制御を行ったときの結果であり、キャリアガス流量が変化しても材料ガス濃度はほとんど影響を受けずに一定に制御されていることが確認できる。

繰返し安定性

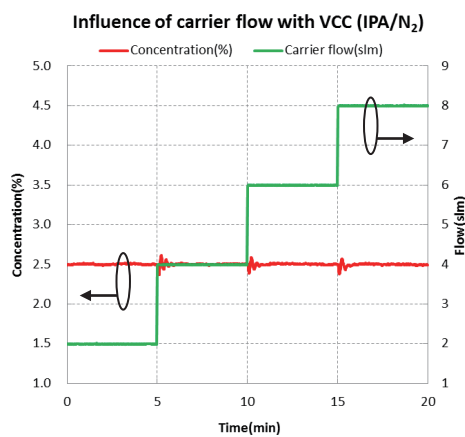
Figure 6にIPAガスとN₂ガスを1分間毎に20回繰返し供給したときの濃度変化を示す。キャリアガス流量は50 slmで制御し、バブラーは温度制御せずに室温に放置した。Figure 6(a)は濃度制御を行わずに材料ガス濃度を計測した結果であり、ガス発生回数が増加するにつれて、



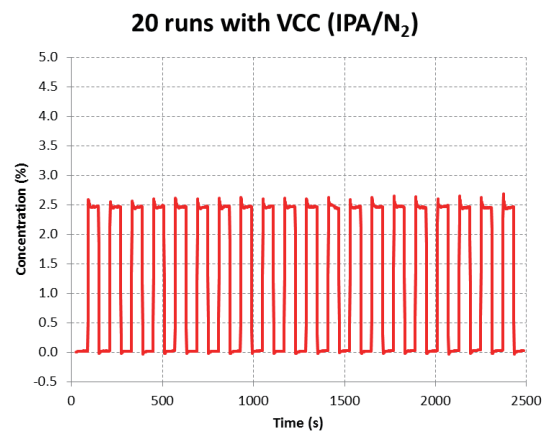
(a) Influence of carrier flow without VCC



(a) 20 runs without VCC



(b) Influence of carrier flow with VCC



(b) 20 runs with VCC

Figure 5 Influence of carrier flow

Figure 6 Repeatability of bubbling system

材料ガス濃度が低下していることが確認できる。これはバブリングにより気化熱が奪われることで液体温度が低下し、蒸気圧が低下しているためだと考えられる。**Figure 6(b)**は濃度制御を行った結果であり、ガス発生を繰り返しても材料ガス濃度は常に一定に供給されていることが確認できる。

このようにVCCを用いた材料ガス濃度制御システムは、濃度変化の要因となる様々な外乱影響を抑え、安定した濃度のガスを供給できることを示した。

おわりに

今回開発した新しい気化供給システムは、バブリング方式における各種の問題を解決できることが解った。一方、半導体製造プロセスは年々複雑化しており、すべてのプロセスで共通に使用できる気化供給システムは存在しな

い。当面個々のプロセスや材料の特性に最適化された気化システムが使用されていくと考えられる。今後、シリコン半導体産業のみならず、LED(Light Emitting Diode)産業、太陽電池産業、FPD(Flat Panel Display)産業など、半導体製造プロセス技術が適用される産業は益々拡大していくであろう。本システムは、その発展の一翼を担っていくと期待している。

参考文献

- [1] 石川亨一他, “材料供給装置”, 特開2007-239008
- [2] 高梨啓一他, “気相成長装置用ガス供給方法およびその装置”, 特開2003-59836
- [3] 清水哲夫, “CVD用液体材料気化供給システムの特性評価”, *Readout(HORIBA technical report)*, **12**, 59(1996)
- [4] 石川亨一, “ダイレクト・リキッド・インジェクション”, *Readout(HORIBA technical report)*, **13**, 51(1996)
- [5] Sandeep Nijhawan, “MOCVD Reactor with Concentration-monitor feedback”, US2007/0254093
- [6] 小泉照幸, “CVD装置の反応ガス濃度制御方法”, 特開平7-118862
- [7] N.R.Smyrl, Q.Grindstaff, G.L.Powell and R.L.Cox, “The use of Fourier Transform Infrared (FTIR) as a partial pressure gauge”, *Gases and Technology*, July/August 2004
- [8] James A O'Neill, Michael L Passow, and Tina J Cotler, “Infrared absorption spectroscopy for monitoring condensable gases in chemical vapor deposition applications”, *Journal of vacuum science technology*, May/June 1994
- [9] 平石次郎, “フーリエ変換赤外分光法 化学者のためのFT-IR”, 学会出版センター, 2000
- [10] 長谷川健, “スペクトル定量分析”, 講談社サイエンティフィック, 2007



南 雅和

Masakazu MINAMI

株式会社 堀場エステック
開発本部 開発設計3部