

適用上限温度を拡大した液体材料気化器

Vaporizer with Higher Applicable Temperature

佐々木 章*

Akira Sasaki

半導体製造分野の成膜工程では、ALD プロセスや High-k 材料などの採用の本格化にともない、150 °C を超える温度で液体材料を気化し、安定した流量を制御することが求められている。しかし液体材料気化器の内部に使われる部品の耐熱度や耐久性の不足、プロセスの信頼性や再現性の確保の難しさ、パーティクルの抑制の難しさ、液体材料の劣化などが課題になっていた。そこで著者は 100 - 170 °C での温度レンジに対応した大きな気化表面積を持つ気化タンクとガス用フローメーターを組み合わせた気化器を開発し、部品のレイアウトやヒーターのエネルギー分布を最適化することにより優れた温度特性を得た。

ALD process and High-k materials become popular in thin film deposition process of semiconductor manufacturing. Stable flow rate control is required, when the liquid materials are vaporized at temperature exceeding 150 °C. However there are several problems to be solved for the flow rate control, such as the insufficient heat resistance and durability of the components in the liquid material vaporizer, low reliability and low repeatability of the process, the difficulty of particle suppression and deterioration of the liquid materials. The author developed a new vaporizer consisting of a vaporizing tank with large vaporization surface area for use at temperature range of 100 to 170 °C and a gas flow meter. And the component layout and energy distribution of the heater were optimized to obtain excellent temperature characteristics.

● Key Word : Vaporizer, High-k

● Production Code : AS107

● R&D Stage : Development

1. 緒言

半導体製造分野では、ゲート絶縁膜の成膜工程に用いられる材料として、従来の二酸化シリコン SiO_2 からいわゆる High-k 材料への転換が進んでいる。ここで、High-k とは高誘電率 (High dielectric constant) を意味し、誘電率とは材料がどれだけの電荷を保持できるかを示す定数である。トランジスターの数が増えると、半導体チップからの発熱は指数関数的に増大するため、半導体業界全体が半導体チップの発熱抑制に取り組んでいる。新しい High-k 材料によるリーク電流の制御は、トランジスターの発熱量の低下に向けた多くのステップのうちの一つである。High-k 材料によるゲート絶縁膜は以前の二酸化シリコン SiO_2 のものに比べて数倍厚くできるため、ゲート・リーク電流を

100分の1以下に低下させることができる。その結果、これらのデバイスとしての発熱量は減少する。

これらの新材料へのシフトは、1960年代に登場して以来、二酸化シリコン SiO_2 を用いたゲート誘電体を採用し続けていた金属酸化膜半導体 (MOS) トランジスターの進化における、最も大きな一歩となるものと考えられている¹⁾。このような特性を持つ High-k 材料は2011年現在、半導体プロセスでトレンドとなっているALD (Atomic Layer Deposition) 原子層堆積技術と合わせて利用されている。

High-kゲート絶縁膜としては、リーク電流、移動度、耐熱性、膜中・界面欠陥、不純物拡散などの観点から、金属酸化物 HfO_2 、 ZrO_2 およびそれらのシリケート (HfSi_xO_y 、 ZrSi_xO_y)、さらに Al_2O_3 やその複合酸化物 ($\text{Hf}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_y$ 、 $\text{Zr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_y$) などが利用されており、または新規の導入が

* 日立金属株式会社 配管機器カンパニー

* Piping Components Company, Hitachi Metals, Ltd.

検討されている²⁾。

High-k材料の中でも比較的蒸気圧の低い材料が多いHf系液体材料の場合、その蒸気圧はおよそ100℃で50 Paから250 Pa前後のものが多い³⁾。

図1はHf系液体材料の代表的な例としてHf[N(C₂H₅)₂]₄(略称TDEAH)、Hf[N(C₂H₅)CH₃]₄(略称TEMAH)の蒸気圧を表している。例えばTDEAHの蒸気圧は100℃において46.8 Pa、TEMAHでは100℃において236.4 Paである。

従来、これらの液体材料において実用的な気化ガス流量が確保できる100-170℃での温度レンジに対応した液体材料気化器が量産化されてこなかった。そこで著者はこの温度領域に対応した、気化タンクとガス用マスフローメーターの組み合わせによる液体材料気化器AS107の製品開発を行ったので、ここに報告する。

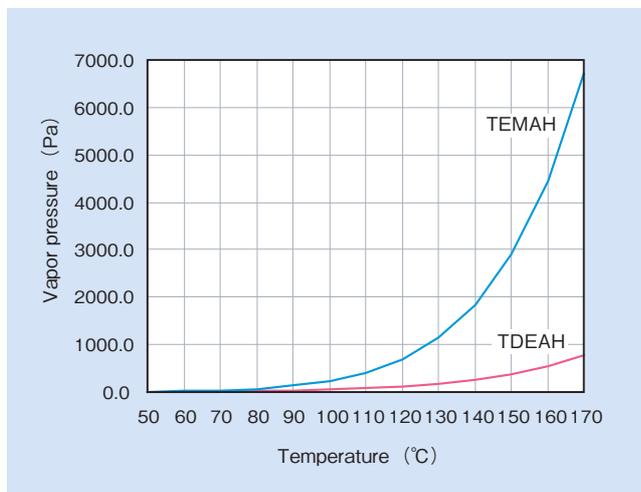


図1 TDEAH, TEMAHの蒸気圧
Fig. 1 Vapor pressure of TDEAH, TEMAH

2. AS107の開発

2.1 開発仕様

前述のHf系の液体材料での安定した気化には少なくとも150℃前後の加熱ができ、液体を気化させるための大きな気化表面積を持つ気化タンクやガス配管システムが必要である。また部分的な液化を防ぐための精密な温度管理が必要となる。そしてALD運用が基本となるため、少なくとも300万回以上のON/OFF耐久性が求められる。

そこで開発仕様として、Hf系の液体材料のみならずさまざまなプロセスに対応できるように適用温度として配管温度170℃、気化タンク温度160℃を上限とした。安全仕様としては低電圧指令EN61010-1:2010、半導体製造装置の環境、健康、安全に関するガイドラインSEMI S2-0310、EMC指令 EN61326-1:2006、ROHS指令を適合対応することとした。図2は液体材料気化器AS107のガスフローを表している。AV1からAV4は空気圧弁、MFMはマスフローメーターである。タンク内部にはチャージされた液位の検出のために、H、M、Lの各液位に対応した3個の独立したフロートセンサが搭載されている。

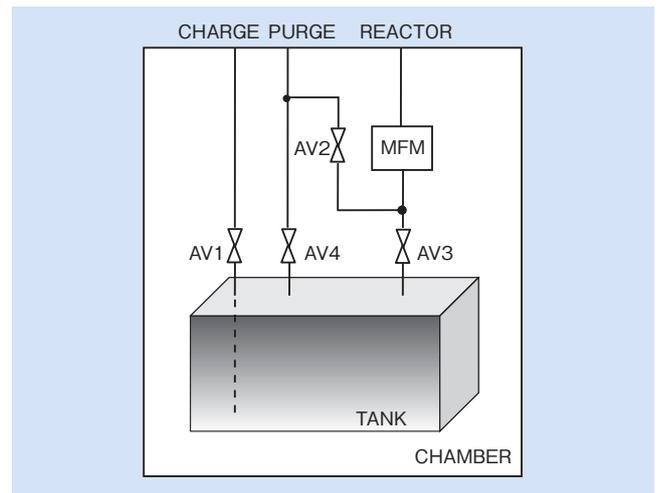


図2 液体材料気化器 AS107のガスフロー図
Fig. 2 Gas flow diagram of the vaporizer model AS107

2.2 流量センサの改良

150℃を超える耐熱性を持つ部品は、配管部品やセンサ類で選択肢が特に少なくなる。このため部品そのものを入手するために共同開発となるケースが多い。中でも一番のキーとなる部品は流量を制御するマスフローコントローラである。日立金属製品では従来150℃での動作を保障しているデジタルマスフローコントローラSFC16xxFシリーズがラインアップされているが、さらに独自の改良を加えることにより170℃での動作を可能とした。

2.2.1 流量センサ内の絶縁ワニス改良

図3に、マスフローメーターの心臓部である流量センサの構造を示す。絶縁ワニスはセンサ構成部材の中で最も耐熱温度が低く熱的特性が変化しやすい。しかも発熱抵抗線(センサコイル)とSUSチューブ間の伝熱部材でもあることから熱的特性の変化は発熱抵抗線からSUSチューブへの放熱量を変化させることになり、ゼロ点変動の要因となる。したがって絶縁ワニスはSUSチューブと発熱抵抗線の絶縁を保つ範囲でできる限り薄い方が良い⁴⁾。本ユニットでは標準品とは異なる特殊なワニスおよびコーティング方法を行うことにより、より低い流量検出部温度を実現し、高温での安定した流量検出精度を確保している。

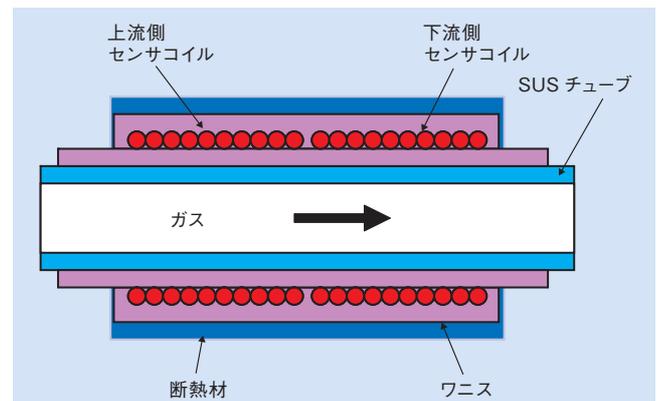


図3 流量センサの構造
Fig. 3 Construction of the flow sensor

2.2.2 高耐熱断熱材の選定と定量化

断熱材はセンサコイル周囲の空気の対流による流量の誤検出を防ぐ目的でセンサコイルの周囲に充填している。断熱材に求められる特性はその用途から、熱容量が小さいこと、熱伝導率が小さいこと、耐熱温度が高いことである。当社の流量センサ断熱材には上記の特性のほか、断熱材の定量化、定位置化が確実にできることを重要な条件と位置づけ、特殊な断熱材を採用した。その結果、上流下流の放熱アンバランスによるゼロ点ずれ、断熱材のずれによるゼロ点ずれの起こりにくい設計となっている⁴⁾。

2.2.3 太いセンサチューブおよびバイパス構造

SFC16xxFシリーズのセンサチューブは他社との比較で、径の太いものを採用している。またセンサチューブと同径のキャピラリーバイパスを採用している。これらの構造は低蒸気圧の材料気化において、圧力損失の低さ、センサの詰まりにくさ、再液化のトラブル低減には特に有効である。

2.3 流量制御

なおSFC16xxFシリーズでは流量制御バルブを搭載しているが、この温度で適用できる最大のバルブ口径のものでもおよそCV値として0.1から0.15前後であり、配管や空気圧弁のCV値0.7には遠く及ばない。極めて低い蒸気圧の液体材料の場合には、液体材料の熱劣化を回避するために少しでも低い温度での気化が必要となる。たとえマスフローコントローラとして流量制御ができて、最大流量を制限してしまうような流量制御バルブでは、単なるオリフィスとしての機能しか提供できなくなってしまう。そこで、AS107では流量制御バルブを搭載しないで、マスフローメーターとして流量計測のみを行うこととした。図4はAS107で採用したデジタルマスフローメーターFMT16xxFMシリーズの写真である。このデジタルマスフローメーターから出力された流量信号を用いてAS107の外部で、間接的に流量制御することを想定している。



図4 高温用デジタルマスフローメーター FMT16xxFM シリーズ
Fig. 4 Digital mass flow meter for high temperature model FMT16xxFM series

2.4 その他の部品の選定

空気圧弁には耐熱温度200℃、耐久性が3,000万回のダイヤフラムバルブを採用した。さらに本ユニットを接続する装置側での安全対策として、図2に示されている空気圧弁AV3に開閉検知センサの搭載が必須となっている。このためAV3にはバルブの開閉検知センサとして光ファイバー式センサを内蔵したものを採用した。

液体材料気化器の基本的な要素である断熱材は、標準モデルで採用しているシリコーンゴムスポンジでは熱伝導度が0.095 kcal/m・h・℃と大きく、また不燃性タイプでは耐熱度として150℃程度のものしか入手できなかった。今回AS107で採用したシリコーンゴムスポンジは密度が低く、熱伝導度が0.051 kcal/m・h・℃であり、標準モデルの部品のおよそ半分程度まで熱伝導度を低減することができた。この新しい部品の耐熱度は200℃である。

タンク内の液位センサ(H, M, Lの各液位に対応している)には耐熱温度200℃のフロートセンサ(リードスイッチタイプ)を採用した。

恒温槽の構造では標準モデルから大幅な見直しが必要であった。標準モデルではラバーヒータが貼り付けられた平面上のアルミ板に、空気圧弁やマスフローコントローラ、配管などを2次元的にレイアウトし、ヒータの電力密度を調整することにより均一な温度分布を得ていた。AS107では各配管部品の大きさが標準モデルより大きいために同じ手法が使えず、新しい構造が必要となった。具体的には、必要なガスフローを得るために各配管部品を継手ごとに折り曲げて配置した。この結果、3次元的なレイアウトが必要となったため、これらの配管部品で均一な温度分布が得られるようにヒータの電力密度および伝熱方法にさまざまな工夫を施し最適化した。

図5は今回開発した液体材料気化器AS107の外観図である。



図5 気化器 AS107 の外観図
Fig. 5 External view of the vaporizer model AS107

3. 評価試験

AS107の試験品を作成し、機能評価を行った。液体材料気化器としてもっとも重要な試験項目は、恒温槽としての機能であり、具体的には内部に配置された配管部品の温度分布である。その中でも気化したガスが流れる経路における温度分布が重要であり、図2においてAV3からMFM（マスフローメーター）までの各部の温度を計測した。AV3からMFMまでの各部の温度はできるだけ均一なことが望まれる。これらの温度はMFM周辺およびタンクに取り付けられた各ヒーターおよび温度センサを用いた2系統の温調系統の設定温度に依存する。図6は各設定温度におけるAV3からMFMまでの温度範囲を表している。CHAMBER（MFM周辺）、TANK（タンク）の各設定温度がそれぞれ100℃/90℃や120℃/110℃の組み合わせでは、温度範囲が最大2℃以下であった。同じく140℃/130℃、160℃/150℃、180℃/170℃の組み合わせでは、温度範囲が最大8.2℃以下であった。恒温槽内部にファンを用いない方式としては、十分満足できる値である。

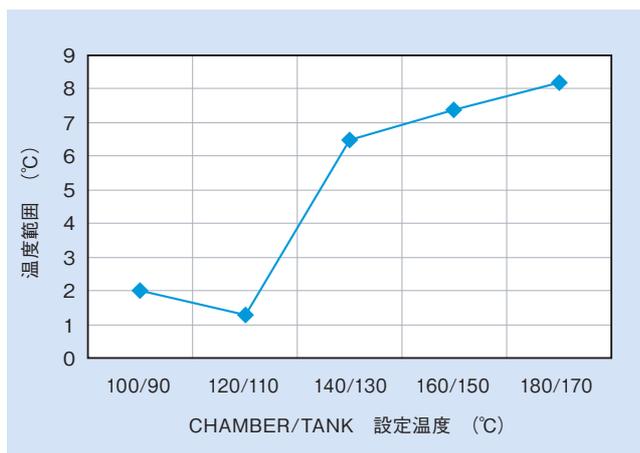


図6 各設定温度におけるAV3からMFMまでの温度範囲
Fig. 6 Temperature range at each set point from AV3 to MFM

4. 結 言

今回、高温度域対応液体材料気化器AS107の開発を行い、次の結果を得た。

- (1) 恒温槽としての温度制御性能としては、CHAMBER（MFM周辺）、TANK（タンク）の各設定温度がそれぞれ100℃/90℃や120℃/110℃の組み合わせでは、温度範囲が最大2℃以下であった。同じく、140℃/130℃、160℃/150℃、180℃/170℃の組み合わせでは、温度範囲が最大8.2℃以下であった。
- (2) マスフローメーターや液位センサ、空気圧バルブやその開閉検知センサが仕様通りの動作を行うことを確認した。
- (3) 170℃以下の温度で使用できる3,000万回以上のON/OFF寿命を持つバルブを搭載した液体材料気化器が、実用的な大きさで製品化できた。ALDプロセスなどにおいて適用できる温度が従来製品より高くなり、新しいデバイスの開発に貢献できるようになった。

5. 謝 辞

AS107の製作および評価については、株式会社平井の平野健二氏にご協力いただいた。記して謝意を表す。

引用文献

- 1) Robert Chau, Justin Brask, Suman Datta, Gilbert Dewey, Mark Doczy, Brian Doyle, Jack Kavalieros, Ben Jin, Matthew Metz, Amlan Majumdar, and Marko Radosavljevic : Microelectronic Engineering, Volume 80, 2005年6月, pp. 1-6.
- 2) 斧高一, 高橋和生, 江利口浩二: J. Plasma Fusion Res. Vol.85, No.4 (2009) 185-192
- 3) 公開特許公報: 特開 2009-74108
- 4) 田中誠, 徳久泰一, 後藤崇夫: 日立金属技報 Vol.17 (2001) P115



佐々木 章
Akira Sasaki
日立金属株式会社
配管機器カンパニー
ファインフロー事業部