

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第4515552号
(P4515552)

(45) 発行日 平成22年8月4日 (2010.8.4)

(24) 登録日 平成22年5月21日 (2010.5.21)

(51) Int.Cl.

F I

C 3 O B 25/14 (2006.01)

C 3 O B 29/06 (2006.01)

C 2 3 C 16/448 (2006.01)

C 3 O B 25/14

C 3 O B 29/06 5 O 4 C

C 2 3 C 16/448

請求項の数 11 外国語出願 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平11-126231	(73) 特許権者	599060308
(22) 出願日	平成11年3月29日 (1999.3.29)		サムコ オレゴン コーポレーション
(65) 公開番号	特開平11-349397		アメリカ合衆国 オレゴン州 97303
(43) 公開日	平成11年12月21日 (1999.12.21)		ー O 1 3 9 セイラム タンデム アベニュー
審査請求日	平成18年3月28日 (2006.3.28)		ー ノースイースト 1351
(31) 優先権主張番号	09/049537	(74) 代理人	100059959
(32) 優先日	平成10年3月27日 (1998.3.27)		弁理士 中村 稔
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100067013
			弁理士 大塚 文昭
		(74) 代理人	100065189
			弁理士 穴戸 嘉一
		(74) 代理人	100096194
			弁理士 竹内 英人
		(74) 代理人	100074228
			弁理士 今城 俊夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 連続供給単一バブラーを使用するシリコンのエピタキシャル堆積のための供給システム及び方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

キャリアガスを液体化学物質を通して泡立たせることにより、気体化学物質を供給する、供給システムにおいて、

前記液体化学物質を保持する金属のチャンバ、キャリアガスを前記チャンバに供給する少なくとも 1 個の入口管、及び前記気体化学物質を供給する 1 個の出口管を有する単一のバブラーと、

前記チャンバに前記液体化学物質を給送する液体化学物質供給ラインと、

前記バブラーを重量計測し、前記計測重量に対応する出力信号を生成する、重量計測装置と、

前記出力信号に対応して、前記チャンバ中の前記液体化学物質のあらかじめ選択された液面の高さに充填してそれを連続的に維持する、前記チャンバ及び前記供給ラインと動作的に結合した、液体化学物質コントローラとを有し、

前記化学物質は、トリクロロシランであることを特徴とする供給システム。

【請求項 2】

請求項 1 に記載のシステムにおいて、前記キャリアガスが、1.5 から 2.8 kg / cm² (22 から 40 psi) の範囲の圧力で供給されることを特徴とするシステム。

【請求項 3】

請求項 1 に記載のシステムにおいて、前記液体化学物質が、前記キャリアガスの圧力より大きい圧力で供給されることを特徴とするシステム。

【請求項 4】

請求項 1 に記載のシステムにおいて、前記 1 個の出口管により供給される前記気体化学物質が、25 s l m から 60 s l m の範囲の流量で供給されることを特徴とするシステム。

【請求項 5】

請求項 1 に記載のシステムにおいて、前記液体化学物質コントローラが、前記チャンバ内の前記液体化学物質を、前記チャンバの体積の 90 % に充填してそれを維持することを特徴とするシステム。

【請求項 6】

気化した化学物質を供給する方法において、

金属のチャンバ、キャリアガスを前記チャンバに給送する少なくとも 1 個の入口、及び出口管を有する単一のパプラーを準備するステップと、

前記チャンバを、液体化学物質で、あらかじめ選択された液面の高さに充填するステップと、

前記液体化学物質を通してキャリアガスを泡立たせ、それにより前記液体化学物質の一部を気化するステップと、

重量計測装置によって、前記パプラーの重量を計測し、前記計測重量に対応する出力信号を生成するステップと、

前記チャンバ中の前記液体化学物質の前記液面の高さを、前記出力信号に対応して、前記あらかじめ選択された液面の高さに連続的に維持するステップとを有し、

前記化学物質は、トリクロロシランであることを特徴とする方法。

【請求項 7】

請求項 6 に記載の方法において、前記キャリアガスが、1.5 から 2.8 k g / c m² (22 から 40 p s i) の範囲の圧力で泡立たせることを特徴とする方法。

【請求項 8】

請求項 6 に記載の方法において、前記液体化学物質が、前記キャリアガスの圧力より大きい圧力で供給されることを特徴とする方法。

【請求項 9】

請求項 6 に記載の方法において、前記 1 個の出口管により供給される前記気体化学物質が、25 s l m から 60 s l m の範囲の流量で供給されることを特徴とする方法。

【請求項 10】

請求項 6 に記載の方法において、前記液体化学物質を充填するステップが、更に、前記チャンバを、前記チャンバの体積の 90 % に充填することを含むことを特徴とする方法。

【請求項 11】

請求項 6 に記載の方法において、更に、前記気体化学物質を、半導体ウェハーの処理のため、エピタキシャルリアクタに供給するステップを有することを特徴とする方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、気体化学物質を供給する、供給システム及び方法に関する。より詳しくは、本発明は、気体化学物質をシリコンのエピタキシャル堆積のために供給する、連続的に給送される、単一のパプラーを使用する、供給システム及び方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

パプラーは、気体化学物質を供給するために、種々の産業で使用される。一般的には、パプラーは、液体化学物質に浸されたキャリアガス入口管(inlet tube)を有する。その管は、通常、液体化学物質の底面付近に位置する、単一の気体出口を持ち、そのため、キャリアガスの単一の流れが液体化学物質中で泡立つ。いくつかの液体化学物質は、キャリアガスにより気化され、気体化学物質を生成する。

【0003】

半導体産業では、バブラーは、半導体の製作及び処理のための、種々の気体化学物質を供給するために使用される。例えば、バブラーは、単結晶シリコンのエピタキシャル堆積(epitaxial deposition)のための、気体トリクロロシランのような化学物質を供給するために使用される。産業で使用される標準的なバブラーシステムは、デュアルバブラーシステムである。デュアルバブラーシステムは、バッチ工程として働く、2個のバブラーを利用する。すなわち、一方のバブラーは先行(lead)であり、他方は後続(lag)バブラーである。後続バブラーは、最初に使用され、また後続バブラー中の液体の重量が特定のレベルに低下したときに、それはラインから外され、満たされた新しいバブラーに交換される。しかし、先行及び後続バブラーの役割は、バブラーの交換後、逆になる。空のバブラーは化学会社に送られ、続いて清掃され、液体化学物質が充填される。

10

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

デュアルバブラーシステムは、多くの制限を持つ。それを運転することは高価であり、高いメンテナンス及び材料のコストが発生しがちである。環境コストが、それぞれのバッチの後、残留化学物質を処理するために必要である。デュアルシステムは、それを解体して清掃しなくてはならないため、化学的危険への暴露が増大する。デュアルバブラーシステムはそのバッチの終了時にラインから外さなくてはならないため、システムのサイクルタイムが増大する。更に、デュアルバブラーシステムは、性能の限界がある。汚染物質が、後続バブラーの底部に集まり、また、そこから出て半導体システム内に運ばれ、工程の汚染の危険性を増大させ得る。更に、デュアルバブラーシステムのバッチ運転中に液体の液面の高さ(level)が低下するにつれて、鉄のような金属を含む、バブラーのある構成部品は化学物質の液体中に溶け出すことがあり、またそのような金属は、その外に運ばれて半導体工程を汚染することがある。このように、前述の制限に影響されないバブラーシステムを提供することが望まれる。

20

【0005】

【課題を解決するための手段】

従って、本発明の目的は、気体化学物質を供給する、改良された供給システム及び方法を提供することである。

【0006】

より詳しくは、本発明の目的は、半導体工程のための気体化学物質を供給するための単一のバブラーを使用する、供給システム及び方法を提供することである。

30

【0007】

本発明の他の目的は、連続給送システムである、単一バブラーシステムを提供することである。

【0008】

本発明の更なる目的は、コストを低減し、性能を向上させ、及びバブラー交換に起因するサイクルタイムを除去するバブラーシステム及び方法を提供することである。

【0009】

これら及び他の目的は、本発明に従って化学物質の液体を気化させる供給システムにより、提供される。この供給システムは、液体化学物質を保持するチャンバと、キャリアガスをそのチャンバに供給する少なくとも1個の入口管を持つ、単一のバブラーを含む。本システムは、液体化学物質を前記チャンバに給送する液体化学物質供給ラインも含む。出口管(outlet tube)経由で供給される気体化学物質を生成するために、キャリアガスを液体化学物質中で泡立たせる。重量計が、バブラーの重量を計量し、計量した重量に対応する出力信号を生成するために提供される。液体化学物質コントローラは、バブラー及び供給ラインと動作的に結合し、前記出力信号に対応して、液体化学物質の前記バブラー内のあらかじめ選択された液面の高さに充填してそれを連続的に維持し、及びこのように液体化学物質中でキャリアガスを泡立たせることにより、気体化学物質を供給する。

40

【0010】

【発明の実施の形態】

50

本発明の他の目的及び利点は、本発明の詳細な説明及び前述の請求項を読むことにより、及び図面を参照することにより明らかになる。

【 0 0 1 1 】

図面では同様な構成部品は同様な参照符号により示され、図 1 は本発明による供給システム 10 を示す。供給システム 10 は、液体化学物質を気化させる、単一のバブラー 12 を含む。液体化学物質は、キャリアガスをその液体化学物質中で泡立たせることにより気化される。特に、バブラー 12 は、液体化学物質を保持するチャンバ 13 を有する。入口管 14 が、バブラーのチャンバ 13 の上部を通して結合され、及び入口管 14 の終端がチャンバ 13 の底部の近傍に位置するよう、チャンバを通して伸びている。出口管 16 が、半導体装置、この場合はエピタキシャルリアクタ（図示せず）へ気化した化学物質を（例えば 25 s l m から 60 s l m の範囲の流量で）供給するため、バブラーのチャンバ 13 の上部に結合される。図 1 に例示の実施形態では、ただ 1 個の入口管 14 を備えており、それは液体化学物質及びキャリアガスの両方をバブラーのチャンバ 13 に供給する。しかし、1 個より多い入口管をもつバブラーシステムを使用してよい。

【 0 0 1 2 】

特に利益のあることに、本発明のバブラーシステムは、液体化学物質制御システム 18 経由でバブラーのチャンバ 13 に液体化学物質の連続給送を備えている。液体化学物質制御システム 18 は、バブラー 12 の上流に配置された充填バルブ(fill valve) 22 に動作的に結合したコントローラ 20 を含む。液体化学物質の流れは充填バルブ 22 より調節される。バブラーのチャンバ 13 内の液体化学物質の液面の高さは、重量計 24 により指示される。バブラーは重量計 24 の上に置かれ、重量計 24 はバブラーのチャンバ 13 内の液体化学物質の重量をモニタする。特に、重量計 24 は、バブラーの重量を表わす重量計出力信号を生成し、この出力信号をコントローラ 20 に送る。コントローラは、重量計出力信号を受信し、それをあらかじめ選択された値と比較し、及びそれに対応する制御信号を生成するように、プログラムされる。出力信号が、このあらかじめ選択された値を下回るとき、コントローラは充填バルブに、開いてバブラーのチャンバ 13 へ液体化学物質 29 を供給するための信号を送る。液体化学物質が、大量の化学物質貯蔵タンク（図示せず）に結合された供給ライン 25 により供給される。充填バルブ 22 は、あらかじめ選択された値に達したときにコントローラが閉じるための信号を送るまで、開いている。このように、バブラーのチャンバ 13 が連続的に液体化学物質の交換ができるような、連続フィードバック制御ループが備えられる。

【 0 0 1 3 】

バブラーシステム 10 を運転するために、チャンバ 13 は、最初に、入口管 14 経由で液体化学物質が充填される。チャンバは、コントローラ 20 が充填バルブ 22 に閉じるための信号を送るまで、充填される。次に、キャリアガス、通常は水素が、入口管 14 経由でバブラーのチャンバ 13 に供給される。他には、化学物質の液体及びキャリアガスを、同時にバブラーに供給してもよい。キャリアガスは調節された供給ライン 26 経由で入口管 14 に給送される。調節されたライン 26 は、液体化学物質のライン 26 への逆流を防止するための逆止め弁 28 を含む。圧力調節器 30 もライン 26 中に配置し、充填工程の連続運転のため、キャリアガスを液体化学物質供給圧力より低い圧力で供給すると好適である。一般的に、水素の圧力は、約 1 . 5 から 2 . 8 k g / c m ² (22 から 40 p s i) の範囲になる。充填中、化学物質の液体の圧力は、水素の圧力より 0 . 35 から 0 . 70 k g / c m ² (5 から 10 p s i) 高いことが好適である。バブラーのチャンバ 13 内の液体化学物質の温度は、約 17 . 8 から 18 . 3 ° C (64 から 65 ° F) の範囲内に維持することが好適である。本発明では、バッチ充填モードで運転する、先行技術のデュアルバブラーシステムにより必要とされたような、通気孔(venting)の必要がなくなる。

【 0 0 1 4 】

キャリアガスが入口管 14 経由でバブラーのチャンバ内に泡立って流れ込む。液体化学物質は以下の方法で気化される。バブラーの動作の原理は、気体の溶解に関するヘンリーの法則だけでなく、気相と液相との間の物質移動にも支配される。例示の実施形態では、水

10

20

30

40

50

素はキャリアガスとして使用され、トリクロロシラン（以下、TCS）は液体化学物質として使用される。他のキャリアガス及び液体化学物質を、本発明のシステム及び方法で使用できることが、理解されるであろう。水素ガスの泡が、入口管14経由でバブラーのチャンバ13の底部に給送される。好適には、入口管14は0.635cm(1/4'')径のステンレススチール管で作られる。水素中でのTCSの拡散は、液体と気体との間のTCSの分圧の差に支配される。気相のTCSの定常状態の物質収支(mass balance)は以下のように表現できる。

$$N_{(tcs)} = K_g (P^0 - P)$$

ここで、 K_g は気相での物質移動係数； P^0 は運転温度での液体TCSの蒸気圧； P は水素中でのTCSの分圧である。

10

【0015】

上昇する水素ガスの泡は、飽和液体と比較したTCSの分圧を減少させ、液相から気相へのTCSの拡散を引き起こす。水素中でのTCSの平衡濃度は、工程での必要性に基づく、動作圧力及び温度を最適にすることにより、得られる。水素中のTCSの飽和濃度は、水素の圧力が増加すると減少し、また逆の場合も同じである。しかし、水素中のTCSの飽和濃度は、温度が上昇又は下降すると、それぞれ増大または減少する。TCSを伴う水素の平衡飽和(equilibrium saturation)は、本発明のバブラーシステムを以下の条件のもとで動作させることにより、所望のレベルに維持される。

【0016】

(1) 液体TCSの液面の高さ(バブラーの容量の約90%)が、バブラーのチャンバ13内で、連続的な充填操作により維持される。液体TCSの液面の高さをこのように高くすることにより、バブラーの中に体積の小さい蒸気の空間を許容し、飽和及び圧力の安定を確実にする。

20

【0017】

(2) この圧力の安定により、TCSガスの流れをよりよく制御でき、またエピタキシャルシリコン堆積工程のためのTCSの利用率が向上する。

【0018】

(3) ほぼ充填されたTCSのバブラーにより、大きい熱容量(thermal mass)が提供され、ガスの溶解熱により生じる温度上昇が防止される。

【0019】

本発明でのこれら3つの条件の組み合わせは、エピタキシャルシリコンの成長速度の改善された安定性を持つ供給システムを提供し、また単結晶シリコンエピタキシャル堆積工程のコストを減少させる。

30

【0020】

図2に示す本発明に従って、気化した化学物質をエピタキシャルリアクタにシリコンの堆積のため供給する方法。この方法は以下のステップを含む。最初にステップ40で、チャンバ、及び、キャリアガスを前記チャンバ及び出口管に供給する、少なくとも1つの入口で構成される単一バブラーが提供される。次に、42で、チャンバが、あらかじめ選択された液面の高さに、液体化学物質で充填される。キャリアガスは次にステップ44で、液体化学物質を通して泡立てられる。上述のように、液体化学物質の一部は気化され、及び出口管を通してバブラーの外部に運ばれる。特有の長所として、本方法は、ステップ46で、チャンバ内の液体化学物質の液面の高さを、あらかじめ選択された高さに維持するための方法を提供する。

40

【0021】

【実験】

多くの実験が、本発明に従った供給システムを使用して堆積したシリコンのエピタキシャル層の成長速度を評価するために実施された。気化したTCSの流れの飽和の安定性は、エピタキシャルリアクタ内での堆積したシリコンエピタキシャル層の成長速度の安定性に、直接関係する。図3A及び3Bは、本発明の単一バブラーシステムを使用してエピタキシャルリアクタ内で製作されたウェハーを測定した、それぞれ、抵抗率及び厚さのデータ

50

を図解する。リアクタ内の３つの位置、すなわち、リアクタの上部、中央部及び底部の領域を横切る位置に置いたウェハー上に製作されたエピタキシャル層の抵抗率及び厚さを表わす、一連の３回の測定がなされた。一連の測定のそれぞれは、適当な領域に置かれた単一のウェハーで、なされる。合計２５のウェハーがテストテストされ、それにより２５の測定点を得られた。上部、中央部及び底部の領域での測定は、図３Ａ及び３Ｂで、それぞれ、"Ｔ"、"Ｃ"、及び"Ｂ"の線により表わされる。

【００２２】

図４Ａ及び４Ｂは、それぞれ、図３Ａ及び３Ｂのデータの抵抗率及び厚さの測定の標準偏差を示す。抵抗率は、１．５３０％の標準偏差を、また厚さは１．２７０％の標準偏差を持ち、これはウェハーに渡っての良好な均一性を示す。示すように、本発明のシステム及び方法は、望ましい抵抗率及び厚さの均一性を持つ、シリコンウェハー上にエピタキシャル層を成長させる。

10

【００２３】

本発明のシステム及び方法を使用して、ウェハー上に成長したエピタキシャル層が、鉄の濃度についてテストされた。上述のように、鉄はバブラーの構成部品から運転中に溶け出し、最後に堆積した層中の汚染物質になることがある。これは、従来技術のデュアルバブラーシステムでは時々問題になる。普通の従来技術のデュアルバブラーシステムを使用して成長した層が、テストされ、 $3.5 \times 10^{12} \text{ atoms/cm}^2$ の平均の鉄濃度を有することが見出された。本発明を使用して成長した層は、有益な改善である、 $2.0 \times 10^{12} \text{ atoms/cm}^2$ の平均の鉄濃度を有する。

20

【００２４】

本発明の特定の実施形態の上述の説明は、図解及び説明の目的で提示したものである。それらは、網羅的となるように又は開示した形態の発明に寸分の違いもなく限定するように意図したものではなく、上述の説明を考慮に入れて多くの修正、実施形態、及び派生が可能である。本発明の範囲は、前述の請求項及びそれらの均等物により定義されるよう意図されている。

【図面の簡単な説明】

【図１】本発明による単一バブラーを使用した供給システムの概略図である。

【図２】本発明による方法のステップの流れ図である。

【図３Ａ】本発明の単一バブラーシステムを使用して製作したウェハーの抵抗率の測定値の図である。

30

【図３Ｂ】本発明の単一バブラーシステムを使用して製作したウェハーの厚さの測定値の図である。

【図４Ａ】図３Ａのデータの、抵抗率の測定値の標準偏差を示す図である。

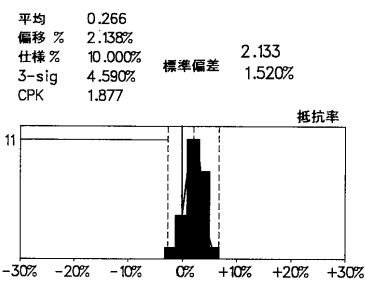
【図４Ｂ】図３Ｂのデータの、厚さの測定値の標準偏差を示す図である。

【符号の説明】

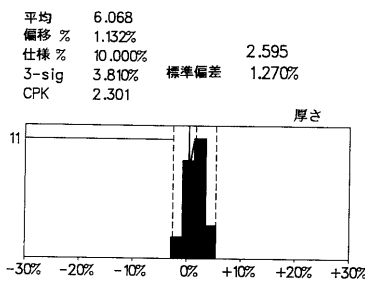
- １２ 単一のバブラー
- １３ チャンバ
- １４ 入口管
- １６ 出口管
- １８ 液体化学物質制御システム
- ２０ コントローラ
- ２２ 充填バルブ
- ２４ 重量計
- ２５ 供給ライン

40

【図 4 A】



【図 4 B】



フロントページの続き

- (74)代理人 100084009
弁理士 小川 信夫
- (74)代理人 100082821
弁理士 村社 厚夫
- (74)代理人 100086771
弁理士 西島 孝喜
- (72)発明者 ドルー シンハ
アメリカ合衆国 オレゴン州 9 7 3 0 5 セイラムサウスイースト プレアリー スター コー
ト 4 2 8 2
- (72)発明者 ジャック ハーラン コーカー
アメリカ合衆国 オレゴン州 9 7 3 0 3 カイザー オルダイン ドライヴ ノースイースト
2 0 5 8
- (72)発明者 スブラマニア クリシュナクマー
アメリカ合衆国 オレゴン州 9 7 3 0 6 セイラムスパルタ ロードシップ サウスイースト
5 3 6 9

審査官 若土 雅之

- (56)参考文献 特開平 0 6 - 1 9 6 4 1 9 (J P , A)
特開平 0 3 - 0 7 2 0 7 8 (J P , A)
特開平 0 8 - 0 4 7 6 2 9 (J P , A)
特開平 0 9 - 0 6 6 2 2 8 (J P , A)
特開平 0 6 - 2 6 7 8 7 0 (J P , A)
特開平 0 1 - 2 1 5 7 9 3 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C30B 1/00-35/00
C23C 16/00-16/56
H01L 21/205
H01L 21/31
H01L 21/365
H01L 21/469
H01L 21/86